

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. Oktober 2003 (02.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/080689 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 220/02,  
220/18, 4/00, 8/30, 293/00, 265/00, 291/12, C09J 133/02,  
133/04, 151/00, 7/02 // (C08F 220/18, 220:14, 220:06,  
220:36), 220:18, 220:06, 220:14, 220:36)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HUSEMANN, Marc  
[DE/DE]; Strehlowweg 48, 22605 Hamburg (DE). ZÖLL-  
NER, Stephan [DE/DE]; Osterkamp 11, 22043 Hamburg  
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01833

(74) Gemeinsamer Vertreter: TESA AG; Quickbornstrasse  
24, 20253 Hamburg (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Februar 2003 (24.02.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(30) Angaben zur Priorität:  
102 12 831.6 22. März 2002 (22.03.2002) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): TESA AG [DE/DE]; Quickbornstrasse 24, 20253  
Hamburg (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COPOLYMERIC POLYACRYLATE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SUB-  
STANCES, AND NITROXIDE-MODIFIED POLYACRYLATES AND COMB BLOCK POLYMERS OBTAINED THEREBY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG COPOLYMERER POLYACRYLAT-HAFTKLEBEMASSEN, DAMIT  
ERHALTENE NITROXID-MODIFIZIERTE POLYACRYLATE UND KAMM-BLOCKPOLYMERE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing cohesive and adhesive acrylate pressure-sensitive adhesive sub-  
stances, during which polyacrylates having radical forming functional groups are activated at increased temperatures, and side chains  
of a defined length are formed in a nitroxide-controlled polymerization. The formation of comb polymers increases the molecular  
weight of the polymer and the glass transition temperature changes whereby enabling the cohesion, adhesion and tack of the pres-  
sure-sensitive adhesive substance to be specifically influenced.

(57) Zusammenfassung: Bei dem Verfahren zur Herstellung kohäsiver und adhäsiver Acrylathafklebmassen werden Polyacrylate  
mit radikalbildenden funktionellen Gruppen bei erhöhten Temperaturen aktiviert und es werden in einer Nitroxid-gesteuerten Poly-  
merisation Seitenketten mit definierter Länge aufgebaut. Durch die Kammpolymerbildung erhöht sich das Molekulargewicht des  
Polymers und die Glasübergangstemperatur ändert sich, wodurch Kohäsion, Adhäsion und Anfassklebrigkeit der Haftklebmasse  
gezielt beeinflusst werden können.

WO 03/080689 A1

### Beschreibung

5

#### Verfahren zur Herstellung copolymerer Polyacrylat-Haftklebmassen, damit erhaltene Nitroxid-modifizierte Polyacrylate und Kamm-Blockpolymere

- 10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von copolymeren Polyacrylat-Haftklebmassen. Dabei werden zunächst modifizierte Polyacrylate erhalten, die zu Kamm-Blockpolymeren weiterverarbeitbar sind. Die Erfindung umfasst auch die Verwendung der so erhaltenen Kamm-Blockpolymere zu Haftklebeartikeln.
- 15 Polyacrylathaftklebmassen werden sehr häufig in der Automobilindustrie eingesetzt, weil sie zahlreiche Vorteile gegenüber anderen Elastomeren besitzen. Sie sind sehr stabil gegenüber UV-Licht, Sauerstoff und Ozon. Synthetische und Naturkautschukklebmassen enthalten zumeist Oxidations-empfindliche Doppelbindungen, die das Alterungsverhalten dieser Klebmassen nachteilig beeinflussen. Ein weiterer Vorteil von Polyacry-
- 20 laten ist ihre Transparenz und ihre Einsatzfähigkeit in einem relativ weiten Temperaturbereich. Die große Temperaturstabilität ist besonders wichtig für Automobilanwendungen, da hier, je nach Jahreszeit oder Region, große Temperaturunterschiede auftreten können.
- 25 Polyacrylathaftklebmassen werden in der Regel in Lösung durch eine freie radikalische Polymerisation hergestellt. Anschließend werden sie in Lösung über einen Streichbalken auf das entsprechende Trägermaterial beschichtet und dann getrocknet. Zur Steigerung der Kohäsion wird das Polymer nochmals vernetzt. Es kann thermisch, durch UV oder durch ESH gehärtet werden. Dieser Prozeß ist relativ kostenaufwendig und ökologisch
- 30 bedenklich, da das Lösemittel nicht recycelt wird.

Zur Verbesserung wurde der Hotmelt-Prozeß entwickelt. In diesem Verfahren wird der Haftkleber in der Schmelze auf das Trägermaterial aufgetragen. Mit der Einführung dieser Technik sind aber auch Probleme verbunden. Vor der Beschichtung wird der Haftkle-

- 2 -

bemasse in einem Trocknungsextruder das Lösemittel entzogen. Der Trocknungsprozeß ist mit einer relativ hohen Temperatur und Schereinwirkung verbunden, so dass besonders hochmolekulare und polare Polyacrylathafklebemasse stark geschädigt werden. Die Copolymerisation von Styrol bewirkte hier eine deutliche Verbesserung. Polystyrolblöcke heben die Glasübergangstemperatur an, was wiederum einen Kohäsionsteigernden Effekt hat. Weiterhin ist die Polarität der Polystyrolblöcke relativ gering, so daß die Fließviskosität nur in gewissen Grenzen ansteigt. Die Hotmelt-Prozeßfähigkeit bleibt somit erhalten.

- 10 Die einfachste Methode Polystyrol in Acrylathafklebemassen einzubauen, ist die Copolymerisation von Acrylatmonomeren mit Styrol. Da die Herstellung der Polyacrylate in den meisten Fällen über eine freie radikalische Polymerisation erfolgt [Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, 1989, D. Satas 2<sup>nd</sup> Edition, Van Nostrand Reinhold, New York], treten hier Probleme auf. Styrol wirkt während der Polymerisation
- 15 bremsend und reduziert somit den Umsatz. Als Konsequenz verbleiben nach Beendigung der Polymerisation einige Prozent Restmonomere, die unerwünscht sind, da sie den Recyclingprozess stören und bei Verklebungen auf der Haut zu Reizungen führen.

- Von der Firma Polymer Chemistry Innovations wurden Methacrylat-terminierte Polystyrol
- 20 Blöcke entwickelt und kommerzialisiert. Solche Polystyrolblöcke werden auch in nicht-hafklebenden Systemen als Weichmacher eingesetzt [U.S. Patente 3,135,717; 3,786,116; 3,832,423; 3,862,267; 4,007,311]. Aber auch in Haftklebemassen werden sie als Comonomere verwendet [U.S. Patent 5,057,366; U.S. Patent 4,554,324]. Mit dieser Technik sind einige Nachteile verbunden. Die Polystyrolblöcke müssen kostenaufwendig
- 25 via einer "lebenden" anionischen Polymerisation hergestellt werden. Dieser Prozeß erfordert den vollständigen Ausschluss von Wasser und Sauerstoff. Weiterhin verläuft die Methacrylierung der Polystyrolblöcke nicht quantitativ. Polystyrol mit relativ geringem Molekulargewicht wird durch diesen Prozess in die Haftklebemasse eingetragen und kann als Gleitmittel wirken. Die Scherfestigkeit (Kohäsion) wird hierdurch beschränkt.
- 30 Weiterhin ist die Reaktivität der Makromonomere durch die für Monomere recht hohe Molekülmasse herabgesetzt. Für die Polymerisation bedeutet dies, dass es recht schwierig ist, für hohe Comonomeranteile von methacrylierten (acrylierten) Polystyrol hohe Umsätze zu erzielen. Problematisch sind wiederum der hohe Restmonomeranteil und die langsame Reaktionszeit.

- 3 -

Alternativ lassen sich auch Polymerblöcke (Polystyrolblöcke) in einer Polymer-analogen Reaktion mit der Acrylathafklebemasse umsetzen [U.S. Patent 5,057,366; U.S. Patent 4,554,324]. Auch hier ist das zentrale Problem der Umsatz der Reaktion, da sich zwei Polymere an einer Verknüpfungsstelle finden müssen und durch das hohe Molekulargewicht und die große Polymerkettenlänge relativ träge sind. Weiterhin handelt es sich um einen 2-Stufen Prozess, da die Polystyrolblöcke via anionischer Polymerisation hergestellt werden. Die auftretenden Probleme sind die selben wie oben genannt.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, die vorgenannten Probleme zu vermeiden und insbesondere die Kohäsion einer Haftklebemasse ohne zu starke Beeinflussung der Fließviskosität steuern zu können.

Die Aufgabe wird gelöst, indem durch das erfindungsgemäße Verfahren ein Nitroxid-modifiziertes Polyacrylat bereitgestellt wird, von dem ausgehend in gezielter radikalischer Polymerisation mit wenigstens einem weiteren Monomeren Kamm-Blockpolymere erhalten werden können, wobei die Kohäsion und gegebenenfalls die Adhäsion und die Anfassklebrigkeit der Haftklebemasse in Abhängigkeit des Nitroxid-Anteils und der Seitenkettenlänge einstellbar ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von copolymeren Polyacrylat-Haftklebemassen ist vorzugsweise gekennzeichnet durch die radikalische Polymerisation wenigstens der folgenden Bestandteile:

(A) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Derivaten gemäß der Formel



,wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  ist und  $\text{R}_2 =$  eine Alkylkette mit 1-20 C-Atomen, in einem Anteil von 45 bis 99,95 Gew.-%,

(B) acrylierten oder methacrylierten Nitroxid-Derivaten der allgemeinen Formel



,wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  ist und  $\text{R}_3$  ein Nitroxid-Derivat, in einem Anteil von 0,05 bis 25 Gew.-%.

Vorzugsweise enthält das Monomerengemisch für die Polymerisation außerdem:

- 4 -

(C) Vinylverbindungen mit funktionellen Gruppen, wie Hydroxygruppen, Sulfonsäuregruppen, Estergruppen, Anhydridgruppen, Epoxygruppen, Photoinitiatoren, Amidgruppen, Aminogruppen, mit Aromaten, Heteroaromaten, Heterocyklen, Ethern, etc. mit einem Anteil von 0-30 Gew.-%,

5

Die Monomere zur Herstellung der Polyacrylathafklebemassen werden bevorzugt dermaßen gewählt, daß die resultierenden Polymere bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen als Haftklebemassen eingesetzt werden können, insbesondere derart, daß die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften entsprechend des „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989) besitzen.

In einer weiteren erfinderischen Auslegung wird die Comonomerzusammensetzung derart gewählt, dass sich die Haftklebemassen als Hitze-aktivierbare Haftklebemassen einsetzen lassen.

In einer sehr bevorzugten Weise werden als Monomere A Acryl- oder Methacrylmomomere eingesetzt, die aus Acryl- und Methacrylsäureester mit Alkylgruppen aus 4 bis 14 C-Atomen bestehen, bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen umfassen. Spezifische Beispiele, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind Methlacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat, und deren verzweigten Isomere, wie z.B. Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat.

Weitere einzusetzende Verbindungsklassen sind monofunktionelle Acrylate bzw. Methacrylate von überbrückten Cycloalkylalkoholen, bestehend aus zumindestens 6 C-Atomen. Die Cycloalkylalkohole können auch substituiert sein. Spezifische Beispiele sind Cyclohexylmethacrylate, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylate und 3,5-Dimethyladamantylacrylat.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Monomere (C) Itaconsäure,  $\beta$ -Acryloyloxypropionsäure, Trichloracrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure oder Vinyllessigsäure, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

35

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden als Monomere (C) Vinylverbindungen, Acrylate und/oder Methacrylate eingesetzt, die polare Gruppen wie Carboxylreste, Sulfon- und Phosphonsäure, Hydroxyreste, Lactam und Lacton, N-substituiertes Amid, N-substituiertes Amin, Carbamat-, Epoxy-, Thiol-, Alkoxy-, Cyanreste, Ether, Halogenide oder ähnliches tragen.

Moderate basische Monomere sind z.B. N,N-Dialkylsubstituierte Amide, wie z.B. N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylactam, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, N-Methylolmethacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

Weitere bevorzugte Beispiele als Monomere (C) sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Glyceridylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, Glycerylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, Tetrahydrofurylacrylat, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

In einer weiteren sehr bevorzugten Vorgehensweise werden als Monomere (C) Vinyl-ester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen zyklische Verbindungen und Heterocyclen in  $\alpha$ -Stellung eingesetzt. Auch hier seien nicht ausschließlich einige Beispiele genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Acrylonitril.

Weiterhin werden in einer weiteren Vorgehensweise Photoinitiatoren mit einer copolymerisierbaren Doppelbindung als Monomere (C) eingesetzt. Als Photoinitiatoren sind Norrish-I- und -II-Photoinitiatoren geeignet. Beispiele sind z.B. Benzoinacrylat und ein acyliertes Benzophenon der Fa. UCB (Ebecryl P 36®). Im Prinzip können alle dem Fachmann bekannten Photoinitiatoren copolymerisiert werden, die das Polymer über einen Radikalmechanismus unter UV-Bestrahlung vernetzen können. Ein Überblick über mögliche einsetzbare Photoinitiatoren die mit einer Doppelbindung funktionalisiert werden können, wird in Fouassier: „Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fun-

- 6 -

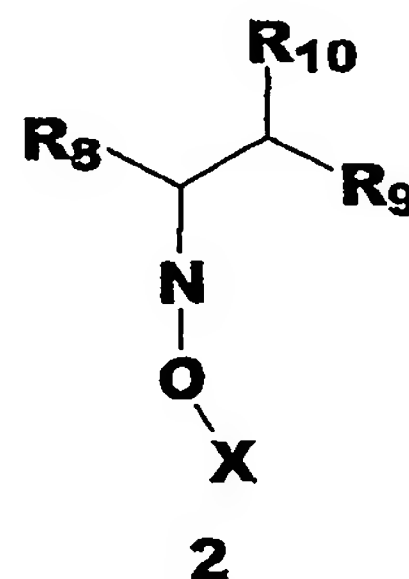
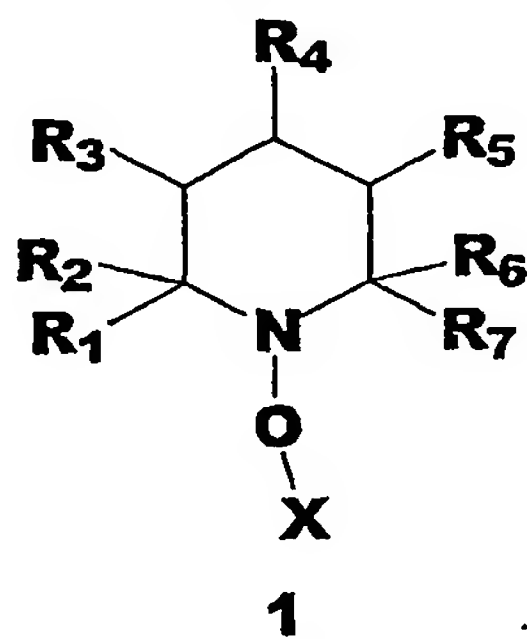
damentals and Applications", Hanser-Verlag, München 1995, gegeben. Ergänzend wird Carroy et al. in „Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London eingesetzt.

In einer weiteren bevorzugten Vorgehensweise werden zu den beschriebenen Monomeren A copolymerisierbare Verbindungen (C) hinzugesetzt, die eine hohe statische Glasübergangstemperatur besitzen. Als Komponenten eignen sich aromatische Vinylverbindungen, wie z.B. Styrol, wobei bevorzugt die aromatischen Kerne aus C<sub>4</sub>- bis C<sub>18</sub>-Bausteinen bestehen und auch Heteroatome enthalten können. Besonders bevorzugte Beispiele sind 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, Methylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol, 4-Vinylbenzoesäure, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, t-Butylphenylacrylat, t-Butylphenylmethacrylat, 4-Biphenylacrylat und -methacrylat, 2-Naphthylacrylat und -methacrylat sowie Mischungen aus denjenigen Monomeren, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

15

Die Nitroxid-Derivate besitzen bevorzugt folgende Strukturen,

Mögliche Nitroxid-Derivate 1 und 2



20

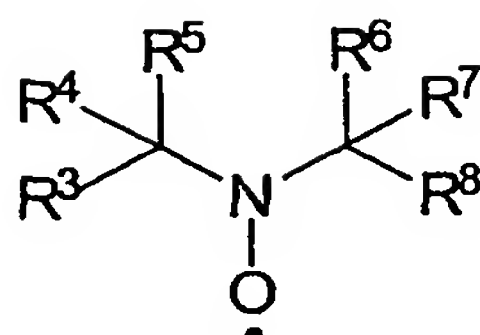
wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>7</sub> = CH<sub>3</sub> und R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> = H und R<sub>8</sub> = tert.-Butyl, R<sub>9</sub> = H und R<sub>10</sub> = C1-C10 Alkyl (linear, verzweigt, gesättigt, ungesättigt, cyclisch, Heterocyclisch, Aromatisch, Benzylisch, Ether, Silylether).

25

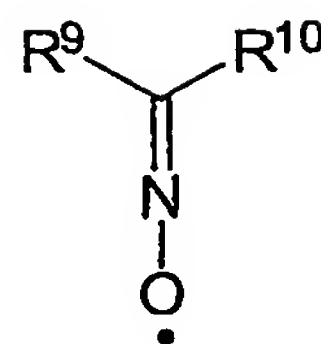
Weiterhin können zur Radikalstabilisierung aber auch folgende Nitroxide über Monomer (B) an das Poly(meth)acrylat gebunden sein und eine Graft-Polymerisation initiieren.

In günstiger Vorgehensweise Nitroxide des Typs (3) oder (4) eingesetzt:

- 7 -



(3)



(4)

wobei  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- i) Halogenide, wie z.B. Chlor, Brom oder Iod
  - ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein können,
  - iii) Ester  $-\text{COOR}^{11}$ , Alkoxide  $-\text{OR}^{12}$  und/oder Phosphonate  $-\text{PO}(\text{OR}^{13})_2$ ,
- wobei  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  oder  $R^{13}$  für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

Weitere bevorzugte Verbindungen sind:

- 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL,
- 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxyimine-PROXYL,
- 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO,
- 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO,
- 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
- Di-t-Butylnitroxid
- Diphenylnitroxid
- t-Butyl-t-amyl Nitroxid

Alternativ kann auch das Nitroxid-Derivat in einer polymeranalogen Reaktion mit dem  
5 Polyacrylat (A) umgesetzt werden. Erhalten wird ein Nitroxid-funktionalisiertes Polyacrylat.

Zur Erzielung einer für Haftklebmassen bevorzugten Glasübergangstemperatur  $T_G$  der  
Polymere von  $T_G \leq 25^\circ\text{C}$  werden entsprechend dem vorstehend gesagten die Monomere  
10 sehr bevorzugt derart ausgesucht und die mengenmäßige Zusammensetzung der Monomermischung vorteilhaft derart gewählt, daß sich nach der *Fox*-Gleichung (G1) (vgl. T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) der gewünschte  $T_G$ -Wert für das Polymer ergibt.

15 
$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (\text{G1})$$

Hierin repräsentiert  $n$  die Laufzahl über die eingesetzten Monomere,  $w_n$  den Massenanteil des jeweiligen Monomers  $n$  (Gew.-%) und  $T_{G,n}$  die jeweilige Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus den jeweiligen Monomeren  $n$  in K.

20

Zur Herstellung der Poly(meth)acrylathftklebmassen werden vorteilhaft konventionelle radikalische Polymerisationen durchgeführt. Für die radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden bevorzugt Initiatorsysteme eingesetzt, die zusätzlich weitere radikalische Initiatoren zur Polymerisation enthalten, insbesondere thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxo-Initiatoren. Prinzipiell eignen sich jedoch alle für Acrylate dem Fachmann geläufigen, üblichen Initiatoren. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist im Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 19a, S. 60 - 147 beschrieben. Diese Methoden werden in bevorzugter Weise in Analogie angewendet. Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen. Als  
25 einige nicht ausschließliche Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt: Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-t-butylperoxid, Azodiisosaurebutyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Diisopropylpercarbonat, t-Butylperoktoat, Benzpinacol. In einer sehr bevorzugten Auslegung wird als radikalischer Initiator 1,1'-Azo-bis-(cyclohexancarbonsäurenitril) (Vazo 88™ der Fa. Du-  
30 Pont) oder Azodisobutyronitril (AIBN) verwendet.

- Die mittleren Molekulargewichte  $M_w$  der bei der radikalischen Polymerisation entstehenden Haftklebmassen werden sehr bevorzugt derart gewählt, daß sie in einem Bereich von 200.000 bis 4.000.000 g/mol liegen; speziell für die weitere Verwendung als
- 5 Schmelzhaftkleber werden Haftklebmassen mit mittleren Molekulargewichten  $M_w$  von 400.000 bis 1.200.000 g/mol hergestellt. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes erfolgt über Größenausschlußchromatographie (GPC) oder Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS).
- 10 Die Polymerisation kann in Substanz, in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel, in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser durchgeführt werden. Es wird dabei angestrebt, die verwendete Lösungsmittelmenge so gering wie möglich zu halten. Geeignete organische Lösungsmittel sind reine Alkane (z.B. Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), aromatische Kohlenwasser-
- 15 stoffe (z.B. Benzol, Toluol, Xylol), Ester (z.B. Essigsäureethylester, Essigsäurepropyl-, -butyl- oder -hexylester), halogenierte Kohlenwasserstoffe (z.B. Chlorbenzol), Alkanole (z.B. Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether) und Ether (z.B. Diethylether, Dibutylether) oder Gemische davon. Die wäßrigen Polymerisationsreaktionen können mit einem mit Wasser mischbaren oder hydrophilen Colösungsmittel versetzt
- 20 werden, um zu gewährleisten, daß das Reaktionsgemisch während des Monomerumsatzes in Form einer homogenen Phase vorliegt. Vorteilhaft verwendbare Colösungsmittel für die vorliegende Erfindung werden gewählt aus der folgenden Gruppe, bestehend aus aliphatischen Alkoholen, Glycolen, Ethern, Glycolethern, Pyrrolidinen, N-Alkylpyrrolidinonen, N-Alkylpyrrolidonen, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen,
- 25 Amiden, Carbonsäuren und Salzen davon, Estern, Organosulfiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkoholderivaten, Hydroxyetherderivaten, Aminoalkoholen, Ketonen und dergleichen, sowie Derivaten und Gemischen davon.
- Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 2 und 72
- 30 Stunden. Je höher die Reaktionstemperatur gewählt werden kann, das heißt, je höher die thermische Stabilität des Reaktionsgemisches ist, desto geringer kann die Reaktionsdauer gewählt werden.
- Zur Initiierung der Polymerisation ist für die thermisch zerfallenden Initiatoren der Eintrag
- 35 von Wärme essentiell. Die Polymerisation kann für die thermisch zerfallenden Initiatoren

- 10 -

durch Erwärmen auf 50 bis 160 °C, je nach Initiatortyp, initiiert werden.

Für die Herstellung kann es auch von Vorteil sein, die Acrylathafklebmassen in Substanz zu polymerisieren. Hier eignet sich insbesondere die Präpolymerisationstechnik einzusetzen. Die Polymerisation wird mit UV-Licht initiiert, aber nur zu einem geringen Umsatz ca. 10 - 30 % geführt. Anschließend kann dieser Polymersirup z.B. in Folien eingeschweisst werden (im einfachsten Fall Eiswürfel) und dann in Wasser zu hohem Umsatz durchpolymerisiert werden. Diese Pellets lassen sich dann als Acrylatschmelzkleber einsetzen, wobei für den Aufschmelzvorgang besonders bevorzugt Folienmaterialien eingesetzt werden, die mit dem Polyacrylat kompatibel sind.

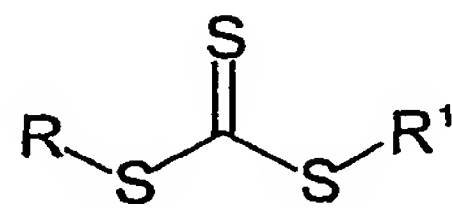
Ein anderes vorteilhaftes Herstellungsverfahren für die Poly(meth)acrylathafklebmassen ist die anionische Polymerisation. Hier werden als Reaktionsmedium bevorzugt inerte Lösungsmittel verwendet, wie z.B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

Das lebende Polymer wird in diesem Fall im allgemeinen durch die Struktur  $P_L(A)-Me$  repräsentiert, wobei Me ein Metall der Gruppe I, wie z.B. Lithium, Natrium oder Kalium, und  $P_L(A)$  ein wachsendes Polymer aus den Acrylatmonomeren ist. Die Molmasse des herzustellenden Polymers wird durch das Verhältnis von Initiatorkonzentration zu Monomerkonzentration kontrolliert. Als geeignete Polymerisationsinitiatoren eignen sich z. B. n-Propyllithium, n-Butyllithium, sec-Butyllithium, 2-Naphthyllithium, Cyclohexyllithium oder Octyllithium, wobei diese Aufzählung nicht den Anspruch auf Vollständigkeit besitzt. Ferner sind Initiatoren auf Basis von Samarium-Komplexen zur Polymerisation von Acrylaten bekannt (Macromolecules, 1995, 28, 7886) und hier einsetzbar.

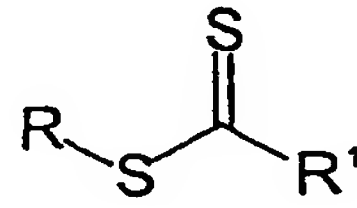
Weiterhin lassen sich auch difunktionelle Initiatoren einsetzen, wie beispielsweise 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiobutan oder 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithioisobutan. Coinitiatoren lassen sich ebenfalls einsetzen. Geeignete Coinitiatoren sind unter anderem Lithiumhalogenide, Alkalimetallalkoxide oder Alkylaluminium-Verbindungen. In einer sehr bevorzugten Version sind die Liganden und Coinitiatoren so gewählt, daß Acrylatmonomere, wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, direkt polymerisiert werden können und nicht im Polymer durch eine Umesterung mit dem entsprechenden Alkohol generiert werden müssen.

- 11 -

Zur Herstellung von Polyacrylathafklebmassen mit einer engen Molekulargewichtsverteilung eignen sich auch kontrollierte radikalische Polymerisationsmethoden. Zur Polymerisation wird dann bevorzugt ein Kontrollreagenz der allgemeinen Formel eingesetzt:



(4)



(5)

worin R und R<sup>1</sup> unabhängig voneinander gewählt oder gleich sind

- verzweigte und unverzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylreste; C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenylreste; C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkynylreste;
- C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoxoyreste
- durch zumindest eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom oder einen Silylether substituierte C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylreste; C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenylreste; C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkynylreste;
- C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Hetero-Alkylreste mit mindestens einem O-Atom und/oder einer NR\*-Gruppe in der Kohlenstoffkette, wobei R\* ein beliebiger (insbesondere organischer) Rest sein kann,
- mit zumindest einer Estergruppe, Aminogruppe, Carbonatgruppe, Cyanogruppe, Isocyanogruppe und/oder Epoxidgruppe und/oder mit Schwefel substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylreste, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenylreste, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkynylreste;
- C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylreste
- C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>- Aryl- oder Benzylreste
- Wasserstoff

darstellen.

Kontrollreagenzien des Typs (4) bestehen bevorzugt aus folgenden weiter eingeschränkten Verbindungen:

Halogenatome sind hierbei bevorzugt F, Cl, Br oder I, mehr bevorzugt Cl und Br. Als Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylreste in den verschiedenen Substituenten eignen sich hervorragend sowohl lineare als auch verzweigte Ketten.

Beispiele für Alkylreste, welche 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, sind Methyl, Ethyl,

Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, 2-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-

- 12 -

Ethylhexyl, t-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl.

Beispiele für Alkenylreste mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-2,4-Pentadienyl, 3-Methyl-2-butenyl, n-2-Octenyl, n-2-Dodecenyl, Isododecenyl und Oleyl.

Beispiele für Alkynyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, n-2-Octinyl und n-2-Octadecinyl.

Beispiele für Hydroxy-substituierte Alkylreste sind Hydroxypropyl, Hydroxybutyl oder Hydroxyhexyl.

Beispiele für Halogen-substituierte Alkylreste sind Dichlorobutyl, Monobromobutyl oder Trichlorohexyl.

Ein geeigneter C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Hetero-Alkylrest mit mindestens einem O-Atom in der Kohlenstoffkette ist beispielsweise -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>.

Als C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylreste dienen beispielsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Trimethylcyclohexyl.

Als C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylreste dienen beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Benzyl, 4-tert.-Butylbenzyl oder weitere substituierte Phenyl, wie z.B. Ethyl, Toluol, Xylol, Mesitylen, Isopropylbenzol, Dichlorobenzol oder Bromtoluol.

Die vorstehenden Auflistungen dienen nur als Beispiele für die jeweiligen Verbindungsgruppen und besitzen keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Die erzielbaren Molekulargewichte M<sub>w</sub> liegen zwischen 200.000 und 2.000.000 g/mol, bevorzugter zwischen 600.000 und 1.000.000 g/mol.

Erhalten wird zunächst ein Nitroxid-modifiziertes Polyacrylat, das ein wertvolles Zwischenprodukt für die Herstellung verschiedener Kammpolymere mit breit einstellbaren Eigenschaften ist.

In Weiterführung der Erfindung wird dem Nitroxid-modifizierten Polyacrylat - in einem weiteren, sich anschließenden Reaktionsschritt - wenigstens ein weiteres Monomer zugesetzt und nach Temperaturerhöhung auf wenigstens 100 °C wird eine durch die Spaltung des Nitroxid-Derivats und Radikalbildung entlang des Polyacrylat-Gerüsts ausgelöste, Nitroxid-gesteuerte radikalische Polymerisation zu einem Kamm-Blockpolymer durchgeführt.

Das Verfahren kann auf verschiedene Weise geführt werden. So kann das in Lösung hergestellte Nitroxid-modifizierte Polyacrylat mit dem weiteren Monomer versetzt und danach einem Aufkonzentrationsschritt unter erhöhter Temperatur unterzogen werden, wodurch die radikalische Polymerisation mit dem weiteren Monomer zu dem gewünschten Kamm-Blockpolymer während des Konzentrationsschritts ausgelöst wird.

Alternativ kann das Nitroxid-modifizierte Polyacrylat nach einem womöglich erforderlichen Aufkonzentrieren mit dem weiteren Monomer versetzt werden. Danach kann diese Mischung direkt in einem Hotmelt-Prozess weiterverarbeitet werden, wobei die radikalische Polymerisation mit dem weiteren Monomer zu dem gewünschten Kamm-Blockpolymer während des Hotmelt-Prozesses initiiert wird, so dass das Anpolymerisieren der Seitenketten während des Hotmeltprozesses abläuft.

Als weiteres Monomer wird bevorzugt Styrol verwendet. Anstelle von Styrol können auch andere Monomere in die Seitenketten an das Polyacrylatgerüst anpolymerisiert werden, insbesondere Styrol-Derivate, Acrylate oder Methacrylate oder Mischungen verschiedener Monomere.

In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung werden Styrol-Seitenblöcke anpolymerisiert. Zur Initiierung der Styrolpolymerisation wird in bevorzugter Ausführung zunächst Styrol zum Polyacrylat dosiert und anschließend auf 130°C erhitzt. Die Nitroxid-Verbindungen spalten thermisch und erzeugen Radikale entlang der Polyacrylatkette, die eine kontrollierte Polymerisation von Styrol durchführen. Die Polymerketten wachsen mit der selben Geschwindigkeit. Die Längen der Polystyrolpolymerketten sind variabel. Je nach Anteil der Komponente B lässt sich die Kettenlänge aus dem molaren Verhältnis der erzeugten Radikale und der molaren Menge zugefügten Styrols einstellen. Das Molekulargewicht der einzelnen Polystyrol-Blöcke liegt bevorzugt zwischen 500 und 50000, insbesondere zwischen 4000 und 30000 g/mol.

Durch die gebildeten Polystyrol-Seitenblöcke wird die Glasübergangstemperatur angehoben und die Kohäsion der Haftklebemasse steigt an. Es können auf Phasenseparierte System entstehen. Auf der anderen Seite lassen sich diese Haftklebemassen sehr gut im Hotmelt-Prozess verarbeiten, da die Glasübergangstemperatur durch eine relativ unpolare Komponente angehoben wurde. Acrylsäure oder Methylacrylat würden bei gleicher

- 14 -

Glasübergangstemperatur eine bedeutend höhere Fließviskosität für die Klebmasse erzeugen. Die Herstellung der Polystyrol-haltigen Haftklebmasse kann, wie oben schon beschrieben, in zwei Stufen erfolgen. Das Nitroxid-modifizierte Polyacrylat wird vorzugsweise erst im Aufkonzentrationsschritt mit Styrol oder Styrolderivaten umgesetzt. Die für diesen Prozess aufgewendeten Temperaturen genügen, um die Nitroxid-gesteuerte Polymerisation zu initiieren. Die Bildung der Polystyrol-Seitenketten erfolgt somit im Extruder oder allgemein im Hotmelt-Prozess. Die durch die Erfindung ermöglichte Verfahrensführung ist daher sehr vorteilhaft, energiesparend und ökonomisch.

10 Neben Styrol lassen sich mit dieser Methode auch Styrolerivate als Polymerseitenblöcke von der Polyacrylathauptkette erzeugen. Es lassen sich auch andere Monomere, wie Methacrylate und Acrylate, gezielt von der Hauptpolymerkette kontrolliert radikalisch polymerisieren. Hierfür sollte der Fachmann die jeweils geeignetsten Nitroxid-Derivate auswählen. Diese Auswahl kann experimentell erfolgen.

15 Durch die Seitenketten lassen sich die klebtechnischen Eigenschaften variieren. Die Einführung von Styrol und von Monomeren, die als Homopolymere eine höhere Glasübergangstemperatur als das Polyacrylat besitzen, in die Seitenketten führt zu einer Erhöhung des Molekulargewichts und der Glasübergangstemperatur. Insbesondere in Kombination mit einer effizienten Vernetzung wird eine höhere Kohäsion der Haftklebmasse erreicht. Dagegen bewirken Seitenketten aus Monomeren, die als Homopolymere eine niedrige Glasübergangstemperatur besitzen, eine Erhöhung der Adhäsion und/oder der Anfassklebrigkeit. Zum Beispiel kann durch Verwendung von 2-Ethylhexylacrylat die Adhäsion und die Anfassklebrigkeit zu verschiedenen Substraten verbessert werden.

25 Die Länge der Seitenketten lässt sich durch das molare Verhältnis aus Nitroxid und verwendetem weiteren Monomer für die Seitenketten einstellen.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu einer Verminderung der Alterung durch Temperatur und Schereinflüsse.

35 Das durch die Erfindung erhaltene Kamm-Blockpolymer ist besonders gut geeignet für die Herstellung von Haftklebeartikeln, insbesondere Haftklebebändern und Haftklebefolien, die ein- oder beidseitig mit dem haftklebenden Kammpolymer beschichtet sein können.

Zur Herstellung der Klebebänder werden die oben beschriebenen Polymere optional mit Vernetzern abgemischt: Als Vernetzer sind z.B. multifunktionelle Acrylate, Metall-Chelate oder multifunktionelle Isocyanate und Epoxide einsetzbar.

5

Zur Weiterentwicklung können den erfinderischen Haftklebmassen Harze beigemischt sein. Als zuzusetzende klebrigmachende Harze sind ausnahmslos alle vorbekannten und in der Literatur beschriebenen Klebharze einsetzbar. Genannt seien stellvertretend die Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze, deren disproportionierte, hydrierte, polymerisierte, veresterte Derivate und Salze, die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffharze, Terpenharze und Terpenphenolharze sowie C5-, C9- sowie andere Kohlenwasserstoffharze. Beliebige Kombinationen dieser und weiterer Harze können eingesetzt werden, um die Eigenschaften der resultierenden Klebmasse wunschgemäß einzustellen. Im allgemeinen lassen sich alle mit dem entsprechenden Polyacrylat kompatiblen (löslichen) Harze einsetzen, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze. Auf die Darstellung des Wissensstandes im „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, 1989) sei ausdrücklich hingewiesen.

20

Weiterhin können optional Weichmacher (Plastifizierungsmittel), weitere Füllstoffe (wie z. B. Fasern, Ruß, Zinkoxid, Kreide, Voll- oder Hohlglaskugeln, Mikrokugeln aus anderen Materialien, Kieselsäure, Silikate), Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel, z.B. in Form von primären und sekundären Antioxidantien oder in Form von Lichtschutzmitteln zugesetzt sein.

25

Zusätzlich können Vernetzer und Promotoren zur Vernetzung beigemischt werden. Geeignete Vernetzer für die Elektronenstrahlvernetzung sind beispielsweise bi- oder multifunktionelle Acrylate. Geeignete Vernetzer sind im Stand der Technik bekannt. Als Vernetzer sind z.B. SR 610 (Fa. Sartomer), PETIA, PETA, Ebecryl 11 (Fa. UCB) und andere multifunktionelle Acrylate bzw. Methacrylate, wie z.B. SR 350 der Fa. Sartomer einsetzbar.

30

35

- 16 -

Die auf diese Weise abgemischten Acrylathafklebmassen werden aus Lösung oder als Hotmelt auf einen Träger (BOPP, PET, Vlies, PVC, Schaum etc.) oder Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) aufgetragen und anschließend zur Kohäsionssteigerung vernetzt, wie dies grundsätzlich im Stand der Technik bestens bekannt ist. Sofern ein Vernetzer zugegeben wurde, werden die Klebmassen thermisch, mit UV-Licht oder mit ionisierender Strahlung vernetzt wie ebenfalls bekannt und in der Literatur beschrieben.

Typische ES-Bestrahlungsvorrichtungen, die zum Einsatz kommen können, sind Linear-kathodensysteme, Scannersysteme bzw. Segmentkathodensysteme, sofern es sich um Elektronenstrahlbeschleuniger handelt. Eine ausführliche Beschreibung des Stands der Technik und die wichtigsten Verfahrensparameter findet man bei Skelhorne, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA, London. Die typischen Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich zwischen 50 kV und 500 kV, vorzugsweise 80 kV und 300 kV. Die angewandten Streudosen bewegen sich zwischen 5 bis 150 kGy, insbesondere zwischen 20 und 100 kGy.

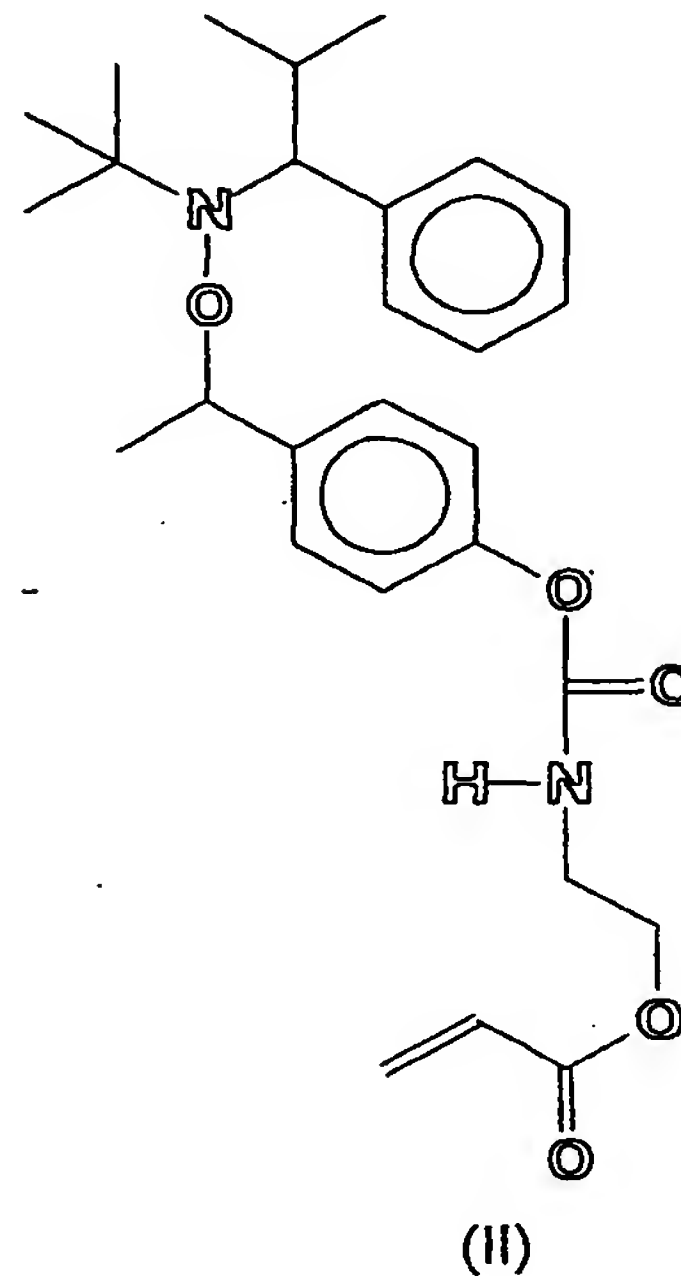
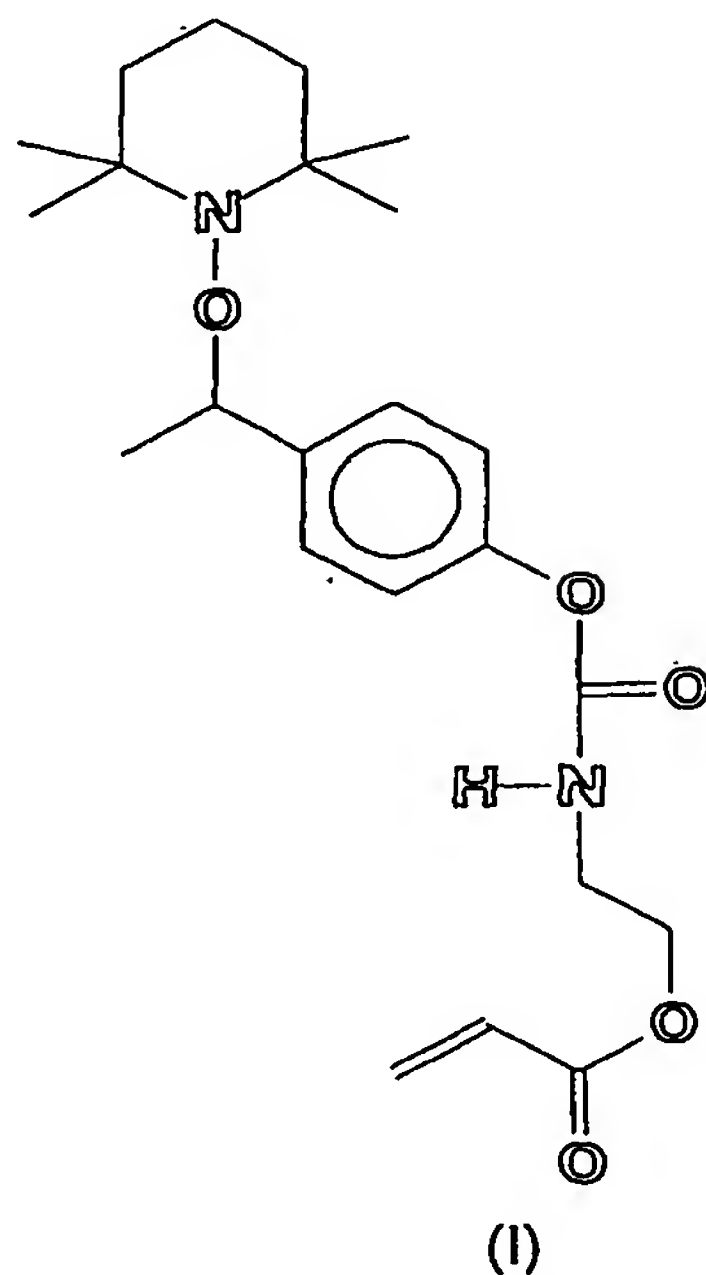
Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben, die die Erfindung illustrieren sollen, die jedoch nicht beschränkend zu verstehen sind.

## BEISPIELTEIL

### Grundlegende Überlegungen

Ein zentraler Punkt für die Herstellung Seitenblock-modifizierter Acrylathafklebmassen ist die Synthese geeigneter acrylierter oder methacrylierter Nitroxide. Zur Polymerisation von Styrolverbindungen [Hawker, C.J.; Barclay, G.G.; Dao, J.; Journal American Chemical Society 1996, 118, 11467; Hawker, C.J.; Barclay, G.G.; Orellana, A.; Dao, J.; Devonport, W.; Macromolecules, 1996, 29, 5245] sind bereits verschiedene TEMPO-Derivate (TEMPO = 2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxy) verwendet worden. Durch die konsequente Weiterentwicklung wurden diese Initiatoren weiter modifiziert, so dass heute auch Acrylat- und Methacrylatverbindungen mit Nitroxidverbindungen kontrolliert polymerisierbar sind [Hawker, C.J. Vortrag, Hauptversammlung der American Chemical Society in San Francisco, Frühjahr 1997; Deutsches Patent DE 19909767 A 1].

Für die Erfindung können u.a. folgende acrylierte Nitroxid-Derivate eingesetzt werden (Komponente (B)):



1-(4'-Acrylsäureethyl-carbamidsäurephenyl)-1-(2",2",6",6"- tetramethyl-1-piperidinyloxy)-ethyl (I) und 2,2,5-Trimethyl-3-(4-Acrylsäureethyl-carbamidsäure-1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (II)

Alkoxypiperidin (I) ist ein TEMPO-Derivat und ist sehr gut zur Polymerisation von Styrol geeignet. Dagegen ist das Nitroxid (II) ein sehr effizienter Initiator zur Polymerisation von Acrylaten und Methacrylaten. (I) und (II) führen kontrollierte radikalischen Polymerisationen durch, so dass die gebildeten Polymere eine geringe Dispersität von 1-2.0 – je nach Reaktionsführung und Molekulargewicht des Polymers – aufweisen.

Die Herstellung der Alkoxypiperidinverbindung für die Beispiele erfolgte über die Kuppelung von TEMPO an Acetoxystyrol durch einen Jacobsen-Katalysator (Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 1998, 36, 2161) mit anschließender Hydrolyse der Acetoxy Funktion mit Ammoniumhydroxid (Macromolecules, 1998,31, 1024-1031). Die

- 18 -

Acrylierung der Hydroxyfunktion verlief mit Acrylsäure-(2-isocyanatoethylester) unter Carbamatbildung (Satchell und Satchell, Chemical Society Reviews 1975, 4, 231-250). Analog wurde für das acrylierte Nitroxid (II) vorgegangen. Die Ausgangsverbindung wurde nach Hawker (Journal American Chemical Society 1999, 121, 16, 3904-3920) hergestellt.

Zur Herstellung der Acrylathafklebmassen wurden zunächst die folgenden Acrylate mit der in Tabelle 1 zusammengestellten Comonomerkonzentrationen polymerisiert. Zum Erhalt der TEMPO- und Nitroxidfunktionen wurde bei 60°C konventionell mit AIBN (Azobutyronitril) polymerisiert.

Tabelle 1					
Beispiel	AS [%]	2-EHA [%]	MA [%]	A [%]	B [%]
1	8	86.5	5	0.5	0
2	4	90.25	5	0.75	0
3	6.5	83.5	8	2	0
4	6	87.85	6	0.15	0
5	6	88	4	0	2
6	7	82	10	0	1

Um den Effekt der Polystyrol-Seitenketten herauszuarbeiten, wurden zunächst die Beispiele aus Lösung auf eine mit einem Primer versehene Polyesterfolie mit 50 g/m<sup>2</sup> aufgetragen und bei 50°C getrocknet. Anschließend härtete man die Muster mit ESH und prüfte klebtechnisch aus. Zur Beurteilung wurde der Schertest bei Raumtemperatur (Kohäsion) und die Klebkraft auf Stahl herangezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt:

Tabelle 2			
Beispiel	ESH [kGy]	KK-Stahl Sofort [N/cm]	SSZ RT 10 N [min]
1	30	4.5	4350
2	30	4.7	1265

- 19 -

3	25	4.2	2365
4	30	4.5	2680
5	30	4.6	2575
6	30	3.9	5655

Masseauftrag: 50 g/m<sup>2</sup>

Die klebtechnische Ausprüfung zeigte, dass die Beispiele 1-6 noch nicht eine optimale Kohäsion aufweisen. Die für eine kohäsive Klebmasse geforderte Marke von größer 10000 Minuten wurde in keinem Fall erreicht. Keine großen Variationen zeigte die Klebkraft auf Stahl. Die Werte schwanken von etwa 4 bis 4.7 N/cm.

Im direkten Vergleich wurden nun die Seitenblock-modifizierten Haftklebmassen hergestellt. Die Beispiele 1-4 wurden mit jeweils unterschiedlichen Mengen Styrol umgesetzt. Die Beispiele 5 und 6 wurden mit n-Butylacrylat umgesetzt, um die Adhäsion (Klebkraft auf Stahl) zu erhöhen. Die eingesetzte Menge an Comonomer A oder B gibt die im Polymer enthaltenden Molmengen der bei hohen Temperaturen entlang der Polymerkette entstehenden Radikale an. Durch die zudosierte Menge Styrol oder n-Butylacrylat kann das Molekulargewicht der Polymerseitenkette eingestellt werden. Die Seitenketten-modifizierten Polyacrylate sind mit einem # gekennzeichnet und nochmals in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3		
Beispiel	PS-Blöcke M <sub>w</sub> [g/mol]	PBA-Blöcke M <sub>w</sub> [g/mol]
1#	20000	0
2#	10000	0
3#	4000	0
4#	30000	0
5#	0	10000
6#	0	25000

Analog zu den Referenzen 1-6 wurden diese Klebmassen mit 50g/m<sup>2</sup> auf einer mit ei-

- 20 -

nem Primer versehenen Polyesterfolie ausgestrichen und mit der identischen ESH-Dosis vernetzt. Zur Beurteilung dieser Klebmassen wurden wiederum die Scherstandzeiten bei Raumtemperatur und die Klebkraft auf Stahl herangezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgelistet:

5

Tabelle 4			
Beispiel	ESH [kGy]	KK-Stahl sofort [N/cm]	SSZ RT 10 N [min]
1#	30	3.8	+10000
2#	30	3.6	+10000
3#	25	3.8	+10000
4#	30	3.9	+10000
5#	30	5.4	1250
6#	30	5.8	1470

Masseauftrag: 50 g/m<sup>2</sup>

Der Vergleich der Beispiele 1# - 4# mit den Referenzbeispielen 1 - 4 zeigt, dass die Kohäsion der Klebmassen durch die Modifizierung mit Polystyrolblöcken deutlich ansteigt. Alle modifizierten Polyacrylate 1# - 4# erreichten Scherstandzeiten größer 10000 Minuten bei Raumtemperatur. Durch die angestiegene Kohäsion nahm die Adhäsion etwas ab. Die Beispiele 5# und 6# zeigen dagegen eine bessere Adhäsion auf Stahl. Durch die Polybutylacrylat-Seitenketten sinkt die Glasübergangstemperatur der Haftklebmasse ab und die Massen zeigen ein besseres Auffliessverhalten. Die Klebkraft auf Stahl steigt um etwa 1 (Beispiel 5) – 1.5 N/cm (Beispiel 6). Dagegen verringert sich die Scherfestigkeit. Dennoch geht die Scherfestigkeit nicht vollständig verloren, da durch die Seitenketten nochmals das Gesamtmolekulargewicht angehoben, was wiederum die Kohäsion der Klebmasse fördert.

20

Um die Hotmeltfähigkeit dieses Prozesses zu untersuchen wurde eine Umsetzung in einem Messknetter bei konstanter Temperatur durchgeführt. Für dieses Experiment setzte man wiederum die Polyacrylatklebmasse Beispiel 1 ein. Zunächst wurde Beispiel 1 bei 50°C und durch die Entfernung des Lösemittels in einen Acrylat-Hotmelt überführt. Zum Aufbau der Seitenketten wurde 4-Acetoxystyrol ausgewählt, wobei die Monomer-

25

- 21 -

menge so gewählt wurde, dass die Seitenketten ein Molekulargewicht von jeweils 20000 g/mol erreichen. Acrylathotmelt und 4-Acetoxystyrol wurden gemischt und dann in einem Messknetzer bei 125°C thermisch behandelt und geschert. Dieser Prozeß entspricht dem Aufkonzentrationsprozeß mit anschließender Förderung bis zur Beschichtungsdüse.

- 5 Nach 5 h wurden die Experimente beendet. Die genauen Versuchsparameter sind im Experimentellen Teil beschrieben. Die mit Poly-4-Acetoxystyrol modifizierte Haftklebmasse 1\* wurde als Hotmelt durch eine Schlitzdüse mit 50 g/m<sup>2</sup> auf eine mit einem Primer versehene Polyesterfolie beschichtet und anschließend mit 30 kGy ESH vernetzt. Zur Überprüfung der klebtechnischen Eigenschaften wurde wiederum ein Schertest
- 10 durchgeführt und die Klebkraft auf Stahl gemessen (Tabelle 5).

Tabelle 5			
Beispiel	ESH [kGy]	KK-Stahl sofort [N/cm]	SSZ RT 10 N [min]
1*	30	3.7	+10000

- 15 Analog zu den Umsetzungen aus Lösung wurde auch mit dem Hotmelt 1\* eine deutliche Kohäsionssteigerung erzielt. Im Vergleich zu 1# ergeben sich aber keine großen Veränderungen. Die Klebkraft auf Stahl liegt mit 3.7 N/cm auf etwa gleichem Niveau. Ein weiterer Vorteil der mit Nitroxid-Derivaten versehenen Acrylat-Hotmelts ist die gute Alterungsbeständigkeit unter Scherung und thermischer Belastung. Intermediär auftretende
- 20 Radikale, die zur Vergelung oder zum Molekulargewichtsabbau führen können, werden bei hohen Temperaturen von Nitroxiden abgefangen. Der Alterungsprozess wird somit deutlich verlangsamt.

- Diese Erfindung ist nur in Verbindung mit bestimmten Beispielen beschrieben worden.
- 25 Weitere konkrete Ausführungsbeispiele sind jedoch möglich. Z.B. sind durchaus geringe Anteile anderer Comonomere, wie Vinylacetat oder N-Vinylverbindungen in analoger Weise einsetzbar. Die grundsätzlichen Variationsmöglichkeiten für die Acrylatgrundmasse sind dem Fachmann bekannt, so dass er diese Möglichkeiten in das Konzept dieser Erfindung einbinden kann.

30

Die Erfindung wird nun im Detail durch die folgenden Experimente beschrieben:

### Experimente

- 5 Folgende Testmethoden wurden angewendet um die klebtechnischen Eigenschaften der hergestellten Haftklebmassen zu evaluieren.

### Testmethoden

#### 10 Scherfestigkeit (Test A)

Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte Stahloberfläche, die dreimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gereinigt wurde, aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20\*13 mm (Länge\*Breite). Anschließend wurde mit einem 2 kg Gewicht das Klebeband viermal auf den Stahlträger gedrückt. Bei Raumtemperatur wurde ein 1 kg an dem Klebeband befestigt. Die gemessenen Scherstandzeiten sind in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

#### 180° Klebkrafttest (Test B)

20

Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester gecoateten Acrylat-haftklebmasse wurde auf Stahl Platten aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahl Platten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Die Meßergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt.

### Gelpermeationschromatographie GPC (Test C)

- 30 Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes  $M_w$  und der Polydispersität PD erfolgte über die Gelpermeationschromatographie. Als Eluent wurde THF mit 0,1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25 °C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5  $\mu$ ,  $10^3$  Å, ID 8,0 mm x 50 mm verwendet. Zur Auftrennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5  $\mu$ ,  $10^3$  sowie  $10^5$  und  $10^6$  mit jeweils ID 8,0 mm x 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l, die Durchflußmenge 1,0 ml pro Minute. Es wurde ge-
- 35

- 23 -

gen PMMA-Standards gemessen.

Herstellung der Proben:

5

Herstellung der Monomere:

10

(I) Herstellung von 1-(4'-Acetoxyphenyl)-1-(2'',2'',6'',6''- tetramethyl-1-piperidinyloxy)-ethyl:

Die Herstellung der Alkoxypiperidinverbindung erfolgte analog der Versuchsvorschrift aus Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 1998, 36, 2161. Die die Kupplung von TEMPO mit Acetoxystyrol wurde mit einem Jacobsen-Katalysator durchgeführt.

15

(II) Herstellung von 1-(4'-Hydroxyphenyl)-1-(2'',2'',6'',6''- tetramethyl-1-piperidinyloxy)-ethyl:

20

Es wurde analog zur Versuchsvorschrift Macromolecules, 1998,31, 1024-1031 vorgegangen. Das Alkoxyamin aus (I) wurde mit Ammoniumhydroxid bei 65°C hydrolysiert.

25

(III) Herstellung von des Alkoxyamins A 1-(4'-Acrylsäureethyl-carbamidsäurephenyl)-1-(2'',2'',6'',6''- tetramethyl-1-piperidinyloxy)-ethyl:

Die Acylierung der Hydroxyfunktion wurde mit Acrylsäure-(2-isocyanatoethylester) und Alkoxyamin aus (II) unter Carbamatbildung analog nach Satchell und Satchell, Chemical Society Reviews 1975, 4, 231-250 und den dort beschriebenen Zitaten durchgeführt.

30

(IV) Herstellung des Nitroxids (2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-nitroxide):

Es wurde analog zur Versuchsvorschrift Journal of American Chemical Society, 121, 16, 3904-3920, 1999 vorgegangen.

35

- 24 -

(V) Herstellung von (2,2,5-Trimethyl-3-(4-acetox-1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan):

Es wurde analog zur Versuchsvorschrift Journal of American Chemical Society, 121, 16, 3904-3920, 1999 vorgegangen. Styrol wurde durch 4-Acetoxystyrol substituiert.

5

(VI) Herstellung des hydroxylierten Alkoxyamins (2,2,5-Trimethyl-3-(4-hydroxy-1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan):

10 Es wurde analog zur Versuchsvorschrift Macromolecules, 1998,31, 1024-1031 vorgegangen. Die Verbindung aus (V) wurde mit Ammoniumhydroxid bei 65°C hydrolysiert.

(VII) Herstellung des acylierten Nitroxids B (2,2,5-Trimethyl-3-(4-Acrylsäureethyl-carbamidsäure-1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan):

15 Die Acylierung der Hydroxyfunktion wurde mit Acrylsäure-(2-isocyanatoethylester) und der Verbindung aus (VI) unter Carbamatbildung analog nach Satchell und Satchell, Chemical Society Reviews 1975, 4, 231-250, und den dort beschriebenen Zitaten durchgeführt.

20 Beispiel 1

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 32 g Acrylsäure, 346 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Methylacrylat, 2 g Verbindung A und 300 g Aceton/Isopropanol (97:3) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas und  
25 zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 58°C hochgeheizt und 0.2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 60°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0.2 g AIBN hinzugegeben. Nach 3 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Isopropanol Gemisch verdünnt. Die Reaktion wurde nach 22 h Re-  
30 aktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 765000 g/mol.

Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m<sup>2</sup> (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke). Die Muster wurden dann mit 30 kGy ESH Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230  
35 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die klebtechnische Ausprüfung nach den Testmetho-

den A und B.

#### Beispiel 2

- 5 Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 16 g Acrylsäure, 20 g Methylacrylat, 3 g Verbindung A und 361 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die weiteren Lösungsmittel- und Initiatormengen wurden beibehalten.
- Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 780000 g/mol.
- Die Vernetzung erfolgte mit einer 30 kGy Dosis.
- 10 Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

#### Beispiel 3

- Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 26 g Acrylsäure, 32 g Methylacrylat, 8 g Verbindung A und 334 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die weiteren Lösungsmittel- und Initiatormengen wurden beibehalten.
- 15 Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 812000 g/mol.
- Die Vernetzung erfolgte mit einer 25 kGy Dosis.
- Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.
- 20

#### Beispiel 4

- Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 24 g Acrylsäure, 24 g Methylacrylat, 0.6 g Verbindung A und 351.4 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die weiteren Lösungsmittel- und Initiatormengen wurden beibehalten.
- 25 Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 775000 g/mol.
- Die Vernetzung erfolgte mit einer 30 kGy Dosis.
- Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

#### 30 Beispiel 5

- Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 24 g Acrylsäure, 16 g Methylacrylat, 8 g Verbindung B und 352 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die weiteren Lösungsmittel- und Initiatormengen wurden beibehalten.
- 35 Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 770000 g/mol.

- 26 -

Die Vernetzung erfolgte mit einer 30 kGy Dosis.

Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

#### Beispiel 6

5

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 28 g Acrylsäure, 40 g Methylacrylat, 4 g Verbindung B und 328 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die weiteren Lösungsmittel- und Initiator Mengen wurden beibehalten.

Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 815000 g/mol.

10

Die Vernetzung erfolgte mit einer 30 kGy Dosis.

Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

#### Beispiel 1#

15

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde das Lösungsmittel Aceton/Isopropanol abdestilliert, auf 125°C hochgeheizt und 100 ml Xylol sowie 110 g Styrol hinzugegeben. Nach 16 h ließ man die Polymerisation auf Raumtemperatur abkühlen

Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 965000 g/mol.

20

Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m<sup>2</sup> (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke) und bei 135°C für 10 Minuten getrocknet. Die Muster wurden dann mit 30 kGy ESH Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die klebtechnische Ausprüfung nach den Testmethoden A und B.

25

#### Beispiel 2#

Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde das Lösungsmittel Aceton/Isopropanol abdestilliert, auf 125°C hochgeheizt und 100 ml Xylol sowie 82 g Styrol hinzugegeben. Nach 16 h ließ man die Polymerisation auf Raumtemperatur abkühlen

30

Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 930000 g/mol.

Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m<sup>2</sup> (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke) und

35

bei 135°C für 10 Minuten getrocknet. Die Muster wurden dann mit 30 kGy ESH Dosis bei

- 27 -

einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die klebtechnische Ausprüfung nach den Testmethoden A und B.

Beispiel 3#

5

Es wurde analog Beispiel 3 vorgegangen. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde das Lösemittel Aceton/Isopropanol abdestilliert, auf 125°C hochgeheizt und 100 ml Xylol sowie 88 g Styrol hinzugegeben. Nach 16 h ließ man die Polymerisation auf Raumtemperatur abkühlen

10

Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 980000 g/mol.

Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m<sup>2</sup> (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke) und bei 135°C für 10 Minuten getrocknet. Die Muster wurden dann mit 25 kGy ESH Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die kleb-

15

technische Ausprüfung nach den Testmethoden A und B.

Beispiel 4#

20

Es wurde analog Beispiel 4 vorgegangen. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde das Lösemittel Aceton/Isopropanol abdestilliert, auf 125°C hochgeheizt und 100 ml Xylol sowie 50 g Styrol hinzugegeben. Nach 16 h ließ man die Polymerisation auf Raumtemperatur abkühlen

Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 865000 g/mol.

25

Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m<sup>2</sup> (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke) und bei 135°C für 10 Minuten getrocknet. Die Muster wurden dann mit 30 kGy ESH Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die klebtechnische Ausprüfung nach den Testmethoden A und B.

Beispiel 5#

30

Es wurde analog Beispiel 5 vorgegangen. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde das Lösemittel Aceton/Isopropanol abdestilliert, auf 125°C hochgeheizt und 100 ml Xylol sowie 165 g n-Butylacrylat hinzugegeben. Nach 16 h ließ man die Polymerisation auf Raumtemperatur abkühlen

35

Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 1020000 g/mol.

- 28 -

Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m<sup>2</sup> (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke) und bei 135°C für 10 Minuten getrocknet. Die Muster wurden dann mit 30 kGy ESH Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die kleb-  
5 technische Ausprüfung nach den Testmethoden A und B.

#### Beispiel 6#

Es wurde analog Beispiel 6 vorgegangen. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde das Lösemittel Aceton/Isopropanol abdestilliert, auf 125°C hochgeheizt und 100 ml Xylol sowie  
10 207 g n-Butylacrylat hinzugegeben. Nach 16 h ließ man die Polymerisation auf Raumtemperatur abkühlen

Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 1170000 g/mol.

Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m<sup>2</sup> (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke) und  
15 bei 135°C für 10 Minuten getrocknet. Die Muster wurden dann mit 30 kGy ESH Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die klebtechnische Ausprüfung nach den Testmethoden A und B.

#### Durchführung des Hotmeltprozesses im Messkneteter:

Die Scherung und thermische Belastung der Acrylathotmelts wurde mit dem Messkneteter Rheomix 610p der Fa. Haake durchgeführt. Als Antriebseinheit stand das Gerät Rheo-  
25 cord RC 300p zur Verfügung. Gesteuert wurde das Gerät mit der Software PolyLab System. Der Kneteter wurde jeweils mit 52 g der Acrylathafklebmasse/Monomer Mischung (~80 % Füllgrad) befüllt. Die Versuche wurden bei einer Knettemperatur von 130°C, einer Umdrehungszahl von 40 U/min und einer Knetzeit von 18 Stunden durchgeführt. Anschließend wurden das Muster wieder aufgelöst und das mittlere Molekulargewicht  $M_w$   
30 via GPC bestimmt.

#### Beispiel 1\*

In Analogie zu Beispiel 1 wurde der Acrylathafklebmasse nach dem Abkühlen vom Lösemittel befreit und 100 g des Acrylathotmelts mit 27.5 g 4-Acetoxystyrol vermischt. 52 g  
35

- 29 -

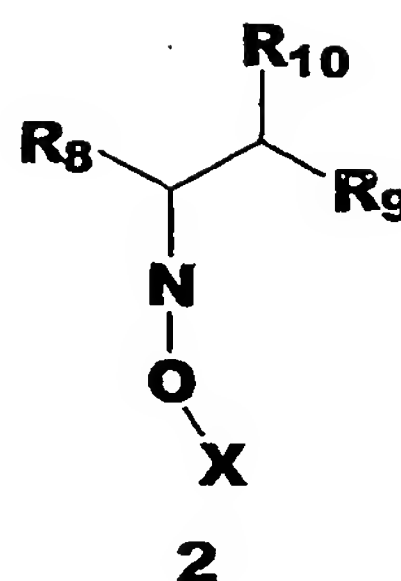
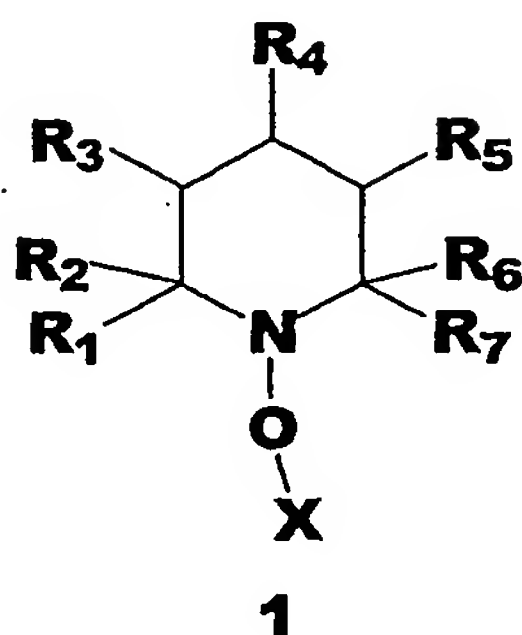
dieser Mischung wurden – wie bereits vorangehend beschrieben – in Messkneten verarbeitet. Nach Beendigung der Reaktion wurde ein Molekulargewicht  $M_w$  von 975000 g/mol gemessen.

Zur klebtechnischen Ausprüfung wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Patentansprüche:

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von copolymeren Polyacrylat-Haftklebmassen, bei welchem ein Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Derivate enthaltendes Monomerengemisch einer radikalischen Polymerisation unterzogen wird, dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf das Monomerengemisch 0,05 bis 25 Gew.-% an acrylierten oder methacrylierten Nitroxid-Derivaten der allgemeinen Formel
- 10 
$$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_3) \quad (\text{II})$$
 eingesetzt werden, wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  ist und  $\text{R}_3$  ein Nitroxid-Derivat, oder dass ein Polyacrylat mit einem Nitroxid-Derivat zu einem Nitroxid-modifizierten Polyacrylat umgesetzt wird, das einem gemäß der ersten Alternative erhaltenen entspricht.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch radikalische Polymerisation wenigstens folgender Bestandteile:
- (A) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Derivaten gemäß der Formel
- 20 
$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)(\text{COOR}_2) \quad (\text{I})$$
, wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  ist und  $\text{R}_2 =$  eine Alkylkette mit 2-20 C-Atomen, in einem Anteil von 45 bis 99,95 Gew.-% und
- (B) acrylierten oder Methacrylierten Nitroxid-Derivaten der allgemeinen Formel
- 25 
$$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)(\text{COOR}_3) \quad (\text{II})$$
, wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  ist und  $\text{R}_3$  ein Nitroxid-Derivat, in einem Anteil von 0,05 bis 25 Gew.-%;
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation zusätzlich mit
- 30 (C) wenigstens einer Vinylverbindung mit funktionellen Gruppen oder einem Gemisch von diesen in einem Anteil von 0 bis 30 Gew.-%; bezogen auf das Monomerengemisch durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Nitroxid-Derivat eine Verbindung eingesetzt wird, die durch eine der folgenden allgemeinen
- 35

Formeln darstellbar ist



**R<sub>1</sub>-R<sub>9</sub> = Alkyl oder Aryl oder weitere funktionelle Gruppen**

5

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Vinylverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe Vinylacetat, Acrylamide, mit Doppelbindung funktionalisierte Photoinitiatoren.

10

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Lösung erfolgt, vorzugsweise in organischen Lösungsmitteln oder Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser, wobei das Lösungsmittel bevorzugt hochsiedende Aromaten, insbesondere Toluol oder Xylol enthält.

15

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass dem Nitroxid-modifizierten Polyacrylat in einem weiteren Schritt wenigstens ein weiteres Monomer zugesetzt wird und nach Temperaturerhöhung auf wenigstens 100 °C eine durch die Spaltung des Nitroxid-Derivats und Radikalbildung entlang des Polyacrylat-Gerüsts ausgelöste, Nitroxid-gesteuerte radikalische Polymerisation zu einem Kamm-

20

Blockpolymer durchgeführt wird.

25

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das in Lösung hergestellte Nitroxid-modifizierte Polyacrylat mit dem weiteren Monomer versetzt und danach einem Aufkonzentrationsschritt unter erhöhter Temperatur unterzogen wird, wodurch die radikalische Polymerisation mit dem weiteren Monomer zu dem Kamm-Blockpolymer ausgelöst wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Nitroxid-modifizierte Polyacrylat nach einem etwaigen Aufkonzentrieren mit dem weiteren Monomer versetzt und danach in einem Hotmelt-Verfahren weiterverarbeitet wird, bei dem die radikalische Polymerisation mit dem weiteren Monomer zu dem Kamm-Blockpolymer initiiert wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Monomer Styrol, ein Styrol-derivat, ein Acrylat oder ein Methacrylat ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht der einzelnen Polystyrol-Blöcke auf zwischen 500 und 50 000 g/mol, vorzugsweise zwischen 4000 und 30 000 g/mol eingestellt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Polyacrylatmasse für die Copolymerisation mit dem weiteren Monomer auf 130 °C erhöht wird.
13. Nitroxid-modifizierte Polyacrylate, erhältlich mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12.
14. Nitroxid-modifizierte Polyacrylate nach Anspruch 13 gekennzeichnet durch ein mittleres Molekulargewicht zwischen 500 000 und 2 000 000 g/mol ( $M_w$ ), vorzugsweise zwischen 600 000 und 1 000 000 g/mol ( $M_w$ ).
15. Kamm-Blockpolymer mit haftklebenden Eigenschaften, erhältlich durch Anpolymerisieren von Blöcken an ein Nitroxid-modifiziertes Polyacrylat nach Anspruch 13 oder 14 mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12.
16. Verwendung des Kamm-Blockpolymers nach Anspruch 15 für die Herstellung von Haftklebeartikeln.
17. Verwendung nach Anspruch 16 für die Herstellung von Haftklebebändern oder Folien durch ein- oder beidseitige Beschichtung eines Trägers mit einer Haftklebemasse, die das Kamm-Blockpolymer nach Anspruch 15 enthält oder aus diesem besteht.

- 33 -

18. Verwendung nach Anspruch 16 oder 17, wobei das Kamm-Blockpolymer vor oder während der Verarbeitung zu den Haftklebeartikeln mit Vernetzern, Harzen, Weichmachern, Füllstoffen oder sonstigen Zusatz- oder Hilfsstoffen abgemischt wurde.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP03/01833

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/02 C08F220/18 C08F4/00 C08F8/30 C08F293/00  
C08F265/00 C08F291/12 C09J133/02 C09J133/04 C09J151/00  
C09J7/02 //(C08F220/18,220:14,220:06,220:36),(C08F220/18,

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 135 280 A (COMMW SCIENT IND RES ORG) 27 March 1985 (1985-03-27) examples 17-19,21,22,41,44-47 claims 8-13; figure 1	1-7, 10-13,15
X	EP 1 170 277 A (DEGUSSA) 9 January 2002 (2002-01-09) claims 1,2; examples	13
A	US 5 057 366 A (HUSMAN JAMES R ET AL) 15 October 1991 (1991-10-15) cited in the application claims	16-18

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 2003

Date of mailing of the international search report

04/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hollender, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP03/01833

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 220:06, 220:14, 220:36)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 2003

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hollender, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP93/01833

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0135280	A	27-03-1985	AU 571240 B2	14-04-1988
			DE 3486145 D1	17-06-1993
			DE 3486145 T2	23-09-1993
			EP 0135280 A2	27-03-1985
			JP 1797643 C	28-10-1993
			JP 5006537 B	26-01-1993
			JP 60089452 A	20-05-1985
			KR 9300892 B1	11-02-1993
			US 4581429 A	08-04-1986
			AU 3037884 A	17-01-1985
EP 1170277	A	09-01-2002	DE 10029597 A1	03-01-2002
			EP 1170277 A2	09-01-2002
			JP 2002020323 A	23-01-2002
			US 2002035223 A1	21-03-2002
US 5057366	A	15-10-1991	AU 559174 B2	26-02-1987
			AU 1916183 A	22-03-1984
			BR 8305024 A	08-05-1984
			CA 1241479 A1	30-08-1988
			DE 3382088 D1	07-02-1991
			EP 0104046 A2	28-03-1984
			JP 1976563 C	17-10-1995
			JP 5032438 B	17-05-1993
			JP 59075975 A	28-04-1984
			US 4554324 A	19-11-1985

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/01833

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F220/02 C08F220/18 C08F4/00 C08F8/30 C08F293/00  
C08F265/00 C08F291/12 C09J133/02 C09J133/04 C09J151/00  
C09J7/02 //(C08F220/18,220:14,220:06,220:36),(C08F220/18,

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

X	EP 0 135 280 A (COMMW SCIENT IND RES ORG) 27. März 1985 (1985-03-27) Beispiele 17-19,21,22,41,44-47 Ansprüche 8-13; Abbildung 1 ----	1-7, 10-13,15
X	EP 1 170 277 A (DEGUSSA) 9. Januar 2002 (2002-01-09) Ansprüche 1,2; Beispiele ----	13
A	US 5 057 366 A (HUSMAN JAMES R ET AL) 15. Oktober 1991 (1991-10-15) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	16-18

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Mai 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/06/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hollender, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen  
PCT/E 03/01833

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 220:06, 220:14, 220:36)

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

--	--	--

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Mai 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hollender, C

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 93/01833

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0135280	A	27-03-1985	AU 571240 B2	14-04-1988
			DE 3486145 D1	17-06-1993
			DE 3486145 T2	23-09-1993
			EP 0135280 A2	27-03-1985
			JP 1797643 C	28-10-1993
			JP 5006537 B	26-01-1993
			JP 60089452 A	20-05-1985
			KR 9300892 B1	11-02-1993
			US 4581429 A	08-04-1986
			AU 3037884 A	17-01-1985
EP 1170277	A	09-01-2002	DE 10029597 A1	03-01-2002
			EP 1170277 A2	09-01-2002
			JP 2002020323 A	23-01-2002
			US 2002035223 A1	21-03-2002
US 5057366	A	15-10-1991	AU 559174 B2	26-02-1987
			AU 1916183 A	22-03-1984
			BR 8305024 A	08-05-1984
			CA 1241479 A1	30-08-1988
			DE 3382088 D1	07-02-1991
			EP 0104046 A2	28-03-1984
			JP 1976563 C	17-10-1995
			JP 5032438 B	17-05-1993
			JP 59075975 A	28-04-1984
			US 4554324 A	19-11-1985

## Beschreibung

5

### Verfahren zur Herstellung copolymerer Polyacrylat-Haftklebmassen, damit erhaltene Nitroxid-modifizierte Polyacrylate und Kamm-Blockpolymere

- 10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von copolymeren Polyacrylat-Haftklebmassen. Dabei werden zunächst modifizierte Polyacrylate erhalten, die zu Kamm-Blockpolymeren weiterverarbeitbar sind. Die Erfindung umfasst auch die Verwendung der so erhaltenen Kamm-Blockpolymere zu Haftklebeartikeln.
- 15 Polyacrylathaftklebmassen werden sehr häufig in der Automobilindustrie eingesetzt, weil sie zahlreiche Vorteile gegenüber anderen Elastomeren besitzen. Sie sind sehr stabil gegenüber UV-Licht, Sauerstoff und Ozon. Synthetische und Naturkautschukklebmassen enthalten zumeist Oxidations-empfindliche Doppelbindungen, die das Alterungsverhalten dieser Klebmassen nachteilig beeinflussen. Ein weiterer Vorteil von Polyacry-
- 20 laten ist ihre Transparenz und ihre Einsatzfähigkeit in einem relativ weiten Temperaturbereich. Die große Temperaturstabilität ist besonders wichtig für Automobilanwendungen, da hier, je nach Jahreszeit oder Region, große Temperaturunterschiede auftreten können.
- 25 Polyacrylathaftklebmassen werden in der Regel in Lösung durch eine freie radikalische Polymerisation hergestellt. Anschließend werden sie in Lösung über einen Streichbalken auf das entsprechende Trägermaterial beschichtet und dann getrocknet. Zur Steigerung der Kohäsion wird das Polymer nochmals vernetzt. Es kann thermisch, durch UV oder durch ESH gehärtet werden. Dieser Prozeß ist relativ kostenaufwendig und ökologisch
- 30 bedenklich, da das Lösemittel nicht recycelt wird.

Zur Verbesserung wurde der Hotmelt-Prozeß entwickelt. In diesem Verfahren wird der Haftkleber in der Schmelze auf das Trägermaterial aufgetragen. Mit der Einführung dieser Technik sind aber auch Probleme verbunden. Vor der Beschichtung wird der Haftkle-

- 2 -

bemasse in einem Trocknungsextruder das Lösemittel entzogen. Der Trocknungsprozeß ist mit einer relativ hohen Temperatur und Schereinwirkung verbunden, so dass besonders hochmolekulare und polare Polyacrylathafklebemasse stark geschädigt werden. Die Copolymerisation von Styrol bewirkte hier eine deutliche Verbesserung. Polystyrolblöcke heben die Glasübergangstemperatur an, was wiederum einen kohäsionsteigernden Effekt hat. Weiterhin ist die Polarität der Polystyrolblöcke relativ gering, so daß die Fließviskosität nur in gewissen Grenzen ansteigt. Die Hotmelt-Prozeßfähigkeit bleibt somit erhalten.

- 10 Die einfachste Methode Polystyrol in Acrylathafklebemassen einzubauen, ist die Copolymerisation von Acrylatmonomeren mit Styrol. Da die Herstellung der Polyacrylate in den meisten Fällen über eine freie radikalische Polymerisation erfolgt [Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, 1989, D. Satas 2<sup>nd</sup> Edition, Van Nostrand Reinhold, New York], treten hier Probleme auf. Styrol wirkt während der Polymerisation  
15 bremsend und reduziert somit den Umsatz. Als Konsequenz verbleiben nach Beendigung der Polymerisation einige Prozent Restmonomere, die unerwünscht sind, da sie den Recyclingprozess stören und bei Verklebungen auf der Haut zu Reizungen führen.

- Von der Firma Polymer Chemistry Innovations wurden Methacrylat-terminierte Polystyrol  
20 Blöcke entwickelt und kommerzialisiert. Solche Polystyrolblöcke werden auch in nicht-hafklebenden Systemen als Weichmacher eingesetzt [U.S. Patente 3,135,717; 3,786,116; 3,832,423; 3,862,267; 4,007,311]. Aber auch in Haftklebemassen werden sie als Comonomere verwendet [U.S. Patent 5,057,366; U.S. Patent 4,554,324]. Mit dieser Technik sind einige Nachteile verbunden. Die Polystyrolblöcke müssen kostenaufwendig  
25 via einer "lebenden" anionischen Polymerisation hergestellt werden. Dieser Prozeß erfordert den vollständigen Ausschluss von Wasser und Sauerstoff. Weiterhin verläuft die Methacrylierung der Polystyrolblöcke nicht quantitativ. Polystyrol mit relativ geringem Molekulargewicht wird durch diesen Prozess in die Haftklebemasse eingetragen und kann als Gleitmittel wirken. Die Scherfestigkeit (Kohäsion) wird hierdurch beschränkt.  
30 Weiterhin ist die Reaktivität der Makromonomere durch die für Monomere recht hohe Molekülmasse herabgesetzt. Für die Polymerisation bedeutet dies, dass es recht schwierig ist, für hohe Comonomeranteile von methacrylierten (acrylierten) Polystyrol hohe Umsätze zu erzielen. Problematisch sind wiederum der hohe Restmonomeranteil und die langsame Reaktionszeit.

- 3 -

Alternativ lassen sich auch Polymerblöcke (Polystyrolblöcke) in einer Polymer-analogen Reaktion mit der Acrylathafklebmasse umsetzen [U.S. Patent 5,057,366; U.S. Patent 4,554,324]. Auch hier ist das zentrale Problem der Umsatz der Reaktion, da sich zwei Polymere an einer Verknüpfungsstelle finden müssen und durch das hohe Molekulargewicht und die große Polymerkettenlänge relativ träge sind. Weiterhin handelt es sich um einen 2-Stufen Prozess, da die Polystyrolblöcke via anionischer Polymerisation hergestellt werden. Die auftretenden Probleme sind die selben wie oben genannt.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, die vorgenannten Probleme zu vermeiden und insbesondere die Kohäsion einer Haftklebmasse ohne zu starke Beeinflussung der Fließviskosität steuern zu können.

Die Aufgabe wird gelöst, indem durch das erfindungsgemäße Verfahren ein Nitroxid-modifiziertes Polyacrylat bereitgestellt wird, von dem ausgehend in gezielter radikalischer Polymerisation mit wenigstens einem weiteren Monomeren Kamm-Blockpolymere erhalten werden können, wobei die Kohäsion und gegebenenfalls die Adhäsion und die Anfassklebrigkeit der Haftklebmasse in Abhängigkeit des Nitroxid-Anteils und der Seitenkettenlänge einstellbar ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von copolymeren Polyacrylat-Haftklebmassen ist vorzugsweise gekennzeichnet durch die radikalische Polymerisation wenigstens der folgenden Bestandteile:

(A) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Derivaten gemäß der Formel



,wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  ist und  $\text{R}_2 =$  eine Alkylkette mit 1-20 C-Atomen, in einem Anteil von 45 bis 99,95 Gew.-%,

(B) acrylierten oder methacrylierten Nitroxid-Derivaten der allgemeinen Formel



,wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  ist und  $\text{R}_3$  ein Nitroxid-Derivat, in einem Anteil von 0,05 bis 25 Gew.-%.

Vorzugsweise enthält das Monomerengemisch für die Polymerisation außerdem:

- 4 -

(C) Vinylverbindungen mit funktionellen Gruppen, wie Hydroxygruppen, Sulfonsäuregruppen, Estergruppen, Anhydridgruppen, Epoxygruppen, Photoinitiatoren, Amidgruppen, Aminogruppen, mit Aromaten, Heteroaromaten, Heterocyklen, Ethern, etc. mit einem Anteil von 0-30 Gew.-%,

5

Die Monomere zur Herstellung der Polyacrylathafklebemassen werden bevorzugt dermaßen gewählt, daß die resultierenden Polymere bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen als Haftklebemassen eingesetzt werden können, insbesondere derart, daß die resultierenden Polymere haftklebende Eigenschaften entsprechend des „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989) besitzen.

15 In einer weiteren erfinderischen Auslegung wird die Comonomerzusammensetzung derart gewählt, dass sich die Haftklebemassen als Hitze-aktivierbare Haftklebemassen einsetzen lassen.

20 In einer sehr bevorzugten Weise werden als Monomere A Acryl- oder Methacrylmomone eingesetzt, die aus Acryl- und Methacrylsäureester mit Alkylgruppen aus 4 bis 14 C-Atomen bestehen, bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen umfassen. Spezifische Beispiele, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind Methlacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat, und deren verzweigten Isomere, wie z.B. Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat.

25 Weitere einzusetzende Verbindungsklassen sind monofunktionelle Acrylate bzw. Methacrylate von überbrückten Cycloalkylalkoholen, bestehend aus zumindestens 6 C-Atomen. Die Cycloalkylalkohole können auch substituiert sein. Spezifische Beispiele sind Cyclohexylmethacrylate, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylate und 3,5-Dimethyladamantylacrylat.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Monomere (C) Itaconsäure,  $\beta$ -Acryloyloxypropionsäure, Trichloracrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure oder Vinylessigsäure, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden als Monomere (C) Vinylverbindungen, Acrylate und/oder Methacrylate eingesetzt, die polare Gruppen wie Carboxylreste, Sulfon- und Phosphonsäure, Hydroxyreste, Lactam und Lacton, N-substituiertes Amid, N-substituiertes Amin, Carbamat-, Epoxy-, Thiol-, Alkoxy-, Cyanreste, Ether, Halogenide oder ähnliches tragen.

Moderate basische Monomere sind z.B. N,N-Dialkylsubstituierte Amide, wie z.B. N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyllactam, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, N-Methylolmethacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

Weitere bevorzugte Beispiele als Monomere (C) sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Glyceridylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, Glycerylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

In einer weiteren sehr bevorzugten Vorgehensweise werden als Monomere (C) Vinyl-ester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen zyklische Verbindungen und Heterocyclen in  $\alpha$ -Stellung eingesetzt. Auch hier seien nicht ausschließlich einige Beispiele genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Acrylonitril.

Weiterhin werden in einer weiteren Vorgehensweise Photoinitiatoren mit einer copolymerisierbaren Doppelbindung als Monomere (C) eingesetzt. Als Photoinitiatoren sind Norrish-I- und -II-Photoinitiatoren geeignet. Beispiele sind z.B. Benzoinacrylat und ein acryliertes Benzophenon der Fa. UCB (Ebecryl P 36®). Im Prinzip können alle dem Fachmann bekannten Photoinitiatoren copolymerisiert werden, die das Polymer über einen Radikalmechanismus unter UV-Bestrahlung vernetzen können. Ein Überblick über mögliche einsetzbare Photoinitiatoren die mit einer Doppelbindung funktionalisiert werden können, wird in Fouassier: „Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fun-

- 6 -

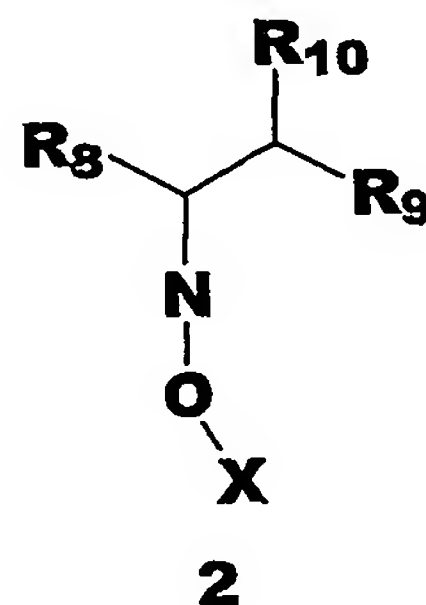
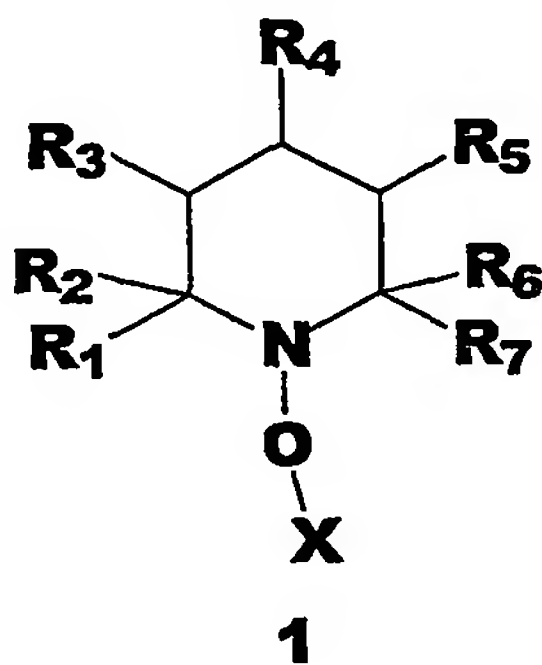
damentals and Applications", Hanser-Verlag, München 1995, gegeben. Ergänzend wird Carroy et al. in „Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London eingesetzt.

- In einer weiteren bevorzugten Vorgehensweise werden zu den beschriebenen Monomeren A copolymerisierbare Verbindungen (C) hinzugesetzt, die eine hohe statische Glasübergangstemperatur besitzen. Als Komponenten eignen sich aromatische Vinylverbindungen, wie z.B. Styrol, wobei bevorzugt die aromatischen Kerne aus C<sub>4</sub>- bis C<sub>18</sub>-Bausteinen bestehen und auch Heteroatome enthalten können. Besonders bevorzugte Beispiele sind 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, Methylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol, 4-Vinylbenzoesäure, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, t-Butylphenylacrylat, t-Butylphenylmethacrylat, 4-Biphenylacrylat und -methacrylat, 2-Naphthylacrylat und -methacrylat sowie Mischungen aus denjenigen Monomeren, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

15

Die Nitroxid-Derivate besitzen bevorzugt folgende Strukturen,

Mögliche Nitroxid-Derivate 1 und 2



20

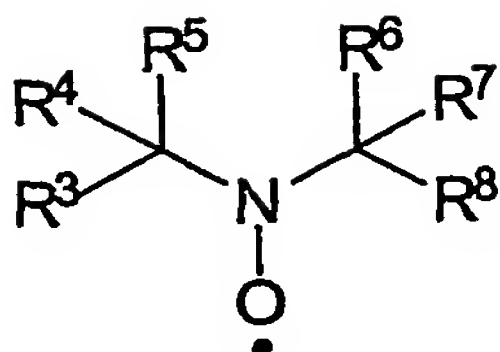
wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> = CH<sub>3</sub> und R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> = H und R<sub>8</sub> = tert.-Butyl, R<sub>9</sub> = H und R<sub>10</sub> = C1-C10 Alkyl (linear, verzweigt, gesättigt, ungesättigt, cyclisch, Heterocyclisch, Aromatisch, Benzylisch, Ether, Silylether ).

25

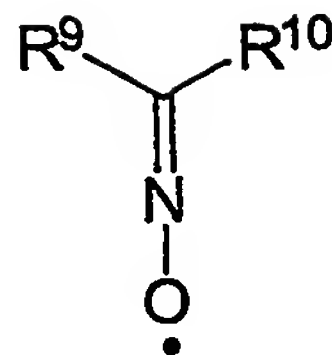
Weiterhin können zur Radikalstabilisierung aber auch folgende Nitroxide über Monomer (B) an das Poly(meth)acrylat gebunden sein und eine Graft-Polymerisation initiieren.

In günstiger Vorgehensweise Nitroxide des Typs (3) oder (4) eingesetzt:

- 7 -



(3)



(4)

wobei  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- i) Halogenide, wie z.B. Chlor, Brom oder Iod
- ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein können,
- iii) Ester  $-\text{COOR}^{11}$ , Alkoxide  $-\text{OR}^{12}$  und/oder Phosphonate  $-\text{PO}(\text{OR}^{13})_2$ ,  
wobei  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  oder  $R^{13}$  für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

Weitere bevorzugte Verbindungen sind:

- 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL,
- 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL,
- 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO,
- 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO,
- 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
- Di-t-Butylnitroxid
- Diphenylnitroxid
- t-Butyl-t-amyl Nitroxid

Alternativ kann auch das Nitroxid-Derivat in einer polymeranalogen Reaktion mit dem  
5 Polyacrylat (A) umgesetzt werden. Erhalten wird ein Nitroxid-funktionalisiertes Polyacrylat.

Zur Erzielung einer für Haftklebmassen bevorzugten Glasübergangstemperatur  $T_G$  der  
Polymere von  $T_G \leq 25^\circ\text{C}$  werden entsprechend dem vorstehend gesagten die Monomere  
10 sehr bevorzugt derart ausgesucht und die mengenmäßige Zusammensetzung der Monomermischung vorteilhaft derart gewählt, daß sich nach der **Fox**-Gleichung (G1) (vgl. T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) der gewünschte  $T_G$ -Wert für das Polymer ergibt.

15 
$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (\text{G1})$$

Hierin repräsentiert  $n$  die Laufzahl über die eingesetzten Monomere,  $w_n$  den Massenanteil des jeweiligen Monomers  $n$  (Gew.-%) und  $T_{G,n}$  die jeweilige Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus den jeweiligen Monomeren  $n$  in K.

20 Zur Herstellung der Poly(meth)acrylathafklebmassen werden vorteilhaft konventionelle radikalische Polymerisationen durchgeführt. Für die radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden bevorzugt Initiatorsysteme eingesetzt, die zusätzlich weitere radikalische Initiatoren zur Polymerisation enthalten, insbesondere thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxo-Initiatoren. Prinzipiell eignen sich jedoch alle für Acrylate dem Fachmann geläufigen, üblichen Initiatoren. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist im Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 19a, S. 60 - 147 beschrieben. Diese Methoden werden in bevorzugter Weise in Analogie angewendet. Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen. Als  
25 einige nicht ausschließliche Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt: Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-t-butylperoxid, Azodiisosaurebutyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Diisopropylpercarbonat, t-Butylperoktoat, Benzpinacol. In einer sehr bevorzugten Auslegung wird als  
30 radikalischer Initiator 1,1'-Azo-bis-(cyclohexancarbonsäurenitril) (Vazo 88™ der Fa. DuPont) oder Azodisobutyronitril (AIBN) verwendet.  
35

- Die mittleren Molekulargewichte  $M_w$  der bei der radikalischen Polymerisation entstehenden Haftklebmassen werden sehr bevorzugt derart gewählt, daß sie in einem Bereich von 200.000 bis 4.000.000 g/mol liegen; speziell für die weitere Verwendung als
- 5 Schmelzhaftkleber werden Haftklebmassen mit mittleren Molekulargewichten  $M_w$  von 400.000 bis 1.200.000 g/mol hergestellt. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes erfolgt über Größenausschlußchromatographie (GPC) oder Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS).
- 10 Die Polymerisation kann in Substanz, in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel, in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser durchgeführt werden. Es wird dabei angestrebt, die verwendete Lösungsmittelmenge so gering wie möglich zu halten. Geeignete organische Lösungsmittel sind reine Alkane (z.B. Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), aromatische Kohlenwasser-
- 15 stoffe (z.B. Benzol, Toluol, Xylol), Ester (z.B. Essigsäureethylester, Essigsäurepropyl-, -butyl- oder -hexylester), halogenierte Kohlenwasserstoffe (z.B. Chlorbenzol), Alkanole (z.B. Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether) und Ether (z.B. Diethylether, Dibutylether) oder Gemische davon. Die wäßrigen Polymerisationsreaktionen können mit einem mit Wasser mischbaren oder hydrophilen Colösungsmittel versetzt
- 20 werden, um zu gewährleisten, daß das Reaktionsgemisch während des Monomerumsatzes in Form einer homogenen Phase vorliegt. Vorteilhaft verwendbare Colösungsmittel für die vorliegende Erfindung werden gewählt aus der folgenden Gruppe, bestehend aus aliphatischen Alkoholen, Glycolen, Ethern, Glycolethern, Pyrrolidinen, N-Alkylpyrrolidinonen, N-Alkylpyrrolidonen, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen,
- 25 Amiden, Carbonsäuren und Salzen davon, Estern, Organosulfiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkoholderivaten, Hydroxyetherderivaten, Aminoalkoholen, Ketonen und dergleichen, sowie Derivaten und Gemischen davon.
- Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 2 und 72
- 30 Stunden. Je höher die Reaktionstemperatur gewählt werden kann, das heißt, je höher die thermische Stabilität des Reaktionsgemisches ist, desto geringer kann die Reaktionsdauer gewählt werden.

Zur Initiierung der Polymerisation ist für die thermisch zerfallenden Initiatoren der Eintrag

35 von Wärme essentiell. Die Polymerisation kann für die thermisch zerfallenden Initiatoren

- 10 -

durch Erwärmen auf 50 bis 160 °C, je nach Initiatortyp, initiiert werden.

Für die Herstellung kann es auch von Vorteil sein, die Acrylathafklebmassen in Substanz zu polymerisieren. Hier eignet sich insbesondere die Präpolymerisationstechnik einzusetzen. Die Polymerisation wird mit UV-Licht initiiert, aber nur zu einem geringen Umsatz ca. 10 - 30 % geführt. Anschließend kann dieser Polymersirup z.B. in Folien eingeschweisst werden (im einfachsten Fall Eiswürfel) und dann in Wasser zu hohem Umsatz durchpolymerisiert werden. Diese Pellets lassen sich dann als Acrylatschmelzkleber einsetzen, wobei für den Aufschmelzvorgang besonders bevorzugt Folienmaterialien eingesetzt werden, die mit dem Polyacrylat kompatibel sind.

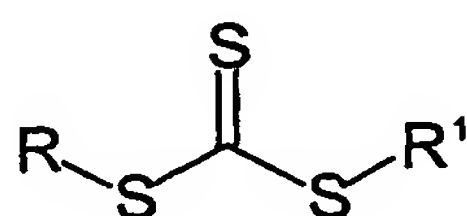
Ein anderes vorteilhaftes Herstellungsverfahren für die Poly(meth)acrylathafklebmassen ist die anionische Polymerisation. Hier werden als Reaktionsmedium bevorzugt inerte Lösungsmittel verwendet, wie z.B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

Das lebende Polymer wird in diesem Fall im allgemeinen durch die Struktur  $P_L(A)-Me$  repräsentiert, wobei Me ein Metall der Gruppe I, wie z.B. Lithium, Natrium oder Kalium, und  $P_L(A)$  ein wachsendes Polymer aus den Acrylatmonomeren ist. Die Molmasse des herzustellenden Polymers wird durch das Verhältnis von Initiatorkonzentration zu Monomerkonzentration kontrolliert. Als geeignete Polymerisationsinitiatoren eignen sich z. B. n-Propyllithium, n-Butyllithium, sec-Butyllithium, 2-Naphthyllithium, Cyclohexyllithium oder Octyllithium, wobei diese Aufzählung nicht den Anspruch auf Vollständigkeit besitzt. Ferner sind Initiatoren auf Basis von Samarium-Komplexen zur Polymerisation von Acrylaten bekannt (Macromolecules, 1995, 28, 7886) und hier einsetzbar.

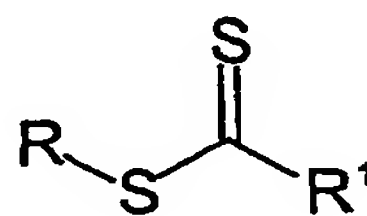
Weiterhin lassen sich auch difunktionelle Initiatoren einsetzen, wie beispielsweise 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiobutan oder 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithioisobutan. Coinitiatoren lassen sich ebenfalls einsetzen. Geeignete Coinitiatoren sind unter anderem Lithiumhalogenide, Alkalimetallalkoxide oder Alkylaluminium-Verbindungen. In einer sehr bevorzugten Version sind die Liganden und Coinitiatoren so gewählt, daß Acrylatmonomere, wie z.B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, direkt polymerisiert werden können und nicht im Polymer durch eine Umesterung mit dem entsprechenden Alkohol generiert werden müssen.

- 11 -

Zur Herstellung von Polyacrylathafklebmassen mit einer engen Molekulargewichtsverteilung eignen sich auch kontrollierte radikalische Polymerisationsmethoden. Zur Polymerisation wird dann bevorzugt ein Kontrollreagenz der allgemeinen Formel eingesetzt:



(4)



(5)

worin R und R<sup>1</sup> unabhängig voneinander gewählt oder gleich sind

- verzweigte und unverzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylreste; C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenylreste; C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkynylreste;
- C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoxoyreste
- durch zumindest eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom oder einen Silylether substituierte C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylreste; C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkenylreste; C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkynylreste;
- C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Hetero-Alkylreste mit mindestens einem O-Atom und/oder einer NR\*-Gruppe in der Kohlenstoffkette, wobei R\* ein beliebiger (insbesondere organischer) Rest sein kann,
- mit zumindest einer Estergruppe, Amingruppe, Carbonatgruppe, Cyanogruppe, Isocyanogruppe und/oder Epoxidgruppe und/oder mit Schwefel substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylreste, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenylreste, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkynylreste;
- C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylreste
- C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>- Aryl- oder Benzylreste
- Wasserstoff

darstellen.

Kontrollreagenzien des Typs (4) bestehen bevorzugt aus folgenden weiter eingeschränkten Verbindungen:

Halogenatome sind hierbei bevorzugt F, Cl, Br oder I, mehr bevorzugt Cl und Br. Als Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylreste in den verschiedenen Substituenten eignen sich hervorragend sowohl lineare als auch verzweigte Ketten.

Beispiele für Alkylreste, welche 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, sind Methyl, Ethyl,

Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, 2-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-

- 12 -

Ethylhexyl, t-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl.

Beispiele für Alkenylreste mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-2,4-Pentadienyl, 3-Methyl-2-butenyl, n-2-Octenyl, n-2-Dodecenyl, Isododecenyl und Oleyl.

Beispiele für Alkynyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, n-2-Octinyl und n-2-Octadecinyl.

Beispiele für Hydroxy-substituierte Alkylreste sind Hydroxypropyl, Hydroxybutyl oder Hydroxyhexyl.

Beispiele für Halogen-substituierte Alkylreste sind Dichlorobutyl, Monobromobutyl oder Trichlorohexyl.

Ein geeigneter C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Hetero-Alkylrest mit mindestens einem O-Atom in der Kohlenstoffkette ist beispielsweise -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>.

Als C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylreste dienen beispielsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Trimethylcyclohexyl.

Als C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Arylreste dienen beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Benzyl, 4-tert.-Butylbenzyl- oder weitere substituierte Phenyl, wie z.B. Ethyl, Toluol, Xylol, Mesitylen, Isopropylbenzol, Dichlorobenzol oder Bromtoluol.

Die vorstehenden Auflistungen dienen nur als Beispiele für die jeweiligen Verbindungsgruppen und besitzen keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Die erzielbaren Molekulargewichte M<sub>w</sub> liegen zwischen 200.000 und 2.000.000 g/mol, bevorzugter zwischen 600.000 und 1.000.000 g/mol.

Erhalten wird zunächst ein Nitroxid-modifiziertes Polyacrylat, das ein wertvolles Zwischenprodukt für die Herstellung verschiedener Kammpolymere mit breit einstellbaren Eigenschaften ist.

In Weiterführung der Erfindung wird dem Nitroxid-modifizierten Polyacrylat - in einem weiteren, sich anschließenden Reaktionsschritt - wenigstens ein weiteres Monomer zugesetzt und nach Temperaturerhöhung auf wenigstens 100 °C wird eine durch die Spaltung des Nitroxid-Derivats und Radikalbildung entlang des Polyacrylat-Gerüsts ausgelöste, Nitroxid-gesteuerte radikalische Polymerisation zu einem Kamm-Blockpolymer durchgeführt.

Das Verfahren kann auf verschiedene Weise geführt werden. So kann das in Lösung hergestellte Nitroxid-modifizierte Polyacrylat mit dem weiteren Monomer versetzt und danach einem Aufkonzentrationsschritt unter erhöhter Temperatur unterzogen werden, wodurch die radikalische Polymerisation mit dem weiteren Monomer zu dem gewünschten Kamm-Blockpolymer während des Konzentrationsschritts ausgelöst wird.

Alternativ kann das Nitroxid-modifizierte Polyacrylat nach einem womöglich erforderlichen Aufkonzentrieren mit dem weiteren Monomer versetzt werden. Danach kann diese Mischung direkt in einem Hotmelt-Prozess weiterverarbeitet werden, wobei die radikalische Polymerisation mit dem weiteren Monomer zu dem gewünschten Kamm-Blockpolymer während des Hotmelt-Prozesses initiiert wird, so dass das Anpolymerisieren der Seitenketten während des Hotmeltprozesses abläuft.

Als weiteres Monomer wird bevorzugt Styrol verwendet. Anstelle von Styrol können auch andere Monomere in die Seitenketten an das Polyacrylatgerüst anpolymerisiert werden, insbesondere Styrol-Derivate, Acrylate oder Methacrylate oder Mischungen verschiedener Monomere.

In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung werden Styrol-Seitenblöcke anpolymerisiert. Zur Initiierung der Styrolpolymerisation wird in bevorzugter Ausführung zunächst Styrol zum Polyacrylat dosiert und anschließend auf 130°C erhitzt. Die Nitroxid-Verbindungen spalten thermisch und erzeugen Radikale entlang der Polyacrylatkette, die eine kontrollierte Polymerisation von Styrol durchführen. Die Polymerketten wachsen mit der selben Geschwindigkeit. Die Längen der Polystyrolpolymerketten sind variabel. Je nach Anteil der Komponente B lässt sich die Kettenlänge aus dem molaren Verhältnis der erzeugten Radikale und der molaren Menge zugefügten Styrols einstellen. Das Molekulargewicht der einzelnen Polystyrol-Blöcke liegt bevorzugt zwischen 500 und 50000, insbesondere zwischen 4000 und 30000 g/mol.

Durch die gebildeten Polystyrol-Seitenblöcke wird die Glasübergangstemperatur angehoben und die Kohäsion der Haftklebmasse steigt an. Es können auf Phasenseparierte System entstehen. Auf der anderen Seite lassen sich diese Haftklebmassen sehr gut im Hotmelt-Prozess verarbeiten, da die Glasübergangstemperatur durch eine relativ unpolare Komponente angehoben wurde. Acrylsäure oder Methylacrylat würden bei gleicher

- 14 -

- Glasübergangstemperatur eine bedeutend höhere Fließviskosität für die Klebmasse erzeugen. Die Herstellung der Polystyrol-haltigen Haftklebmasse kann, wie oben schon beschrieben, in zwei Stufen erfolgen. Das Nitroxid-modifizierte Polyacrylat wird vorzugsweise erst im Aufkonzentrationsschritt mit Styrol oder Styrolderivaten umgesetzt. Die für diesen Prozess aufgewendeten Temperaturen genügen, um die Nitroxid-gesteuerte Polymerisation zu initiieren. Die Bildung der Polystyrol-Seitenketten erfolgt somit im Extruder oder allgemein im Hotmelt-Prozess. Die durch die Erfindung ermöglichte Verfahrensführung ist daher sehr vorteilhaft, energiesparend und ökonomisch.
- 10 Neben Styrol lassen sich mit dieser Methode auch Styrolderivate als Polymerseitenblöcke von der Polyacrylathauptkette erzeugen. Es lassen sich auch andere Monomere, wie Methacrylate und Acrylate, gezielt von der Hauptpolymerkette kontrolliert radikalisch polymerisieren. Hierfür sollte der Fachmann die jeweils geeignetsten Nitroxid-Derivate auswählen. Diese Auswahl kann experimentell erfolgen.
- 15 Durch die Seitenketten lassen sich die klebtechnischen Eigenschaften variieren. Die Einführung von Styrol und von Monomeren, die als Homopolymere eine höhere Glasübergangstemperatur als das Polyacrylat besitzen, in die Seitenketten führt zu einer Erhöhung des Molekulargewichts und der Glasübergangstemperatur. Insbesondere in
- 20 Kombination mit einer effizienten Vernetzung wird eine höhere Kohäsion der Haftklebmasse erreicht. Dagegen bewirken Seitenketten aus Monomeren, die als Homopolymere eine niedrige Glasübergangstemperatur besitzen, eine Erhöhung der Adhäsion und/oder der Anfassklebrigkeit. Zum Beispiel kann durch Verwendung von 2-Ethylhexylacrylat die Adhäsion und die Anfassklebrigkeit zu verschiedenen Substraten verbessert werden.
- 25 Die Länge der Seitenketten lässt sich durch das molare Verhältnis aus Nitroxid und verwendetem weiteren Monomer für die Seitenketten einstellen.
- 30 Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu einer Verminderung der Alterung durch Temperatur und Schereinflüsse.
- 35 Das durch die Erfindung erhaltene Kamm-Blockpolymer ist besonders gut geeignet für die Herstellung von Haftklebeartikeln, insbesondere Haftklebebändern und Haftklebefolien, die ein- oder beidseitig mit dem haftklebenden Kammpolymer beschichtet sein können.

Zur Herstellung der Klebebänder werden die oben beschriebenen Polymere optional mit Vernetzern abgemischt: Als Vernetzer sind z.B. multifunktionelle Acrylate, Metall-Chelate oder multifunktionelle Isocyanate und Epoxide einsetzbar.

5 Zur Weiterentwicklung können den erfinderischen Haftklebmassen Harze beigemischt sein. Als zuzusetzende klebrigmachende Harze sind ausnahmslos alle vorbekannten und in der Literatur beschriebenen Klebharze einsetzbar. Genannt seien stellvertretend die Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze, deren disproportionierte, hydrierte, polymerisierte, veresterte Derivate und Salze, die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffharze, Terpenharze und Terpenphenolharze sowie C5-, C9- sowie andere Kohlenwasserstoffharze. Beliebige Kombinationen dieser und weiterer Harze können eingesetzt werden, um die Eigenschaften der resultierenden Klebmasse wunschgemäß einzustellen. Im allgemeinen lassen sich alle mit dem entsprechenden Polyacrylat kompatiblen (löslichen) Harze einsetzen, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze. Auf die Darstellung des Wissensstandes im „Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology“ von Donatas Satas (van Nostrand, 1989) sei ausdrücklich hingewiesen.

Weiterhin können optional Weichmacher (Plastifizierungsmittel), weitere Füllstoffe (wie z. B. Fasern, Ruß, Zinkoxid, Kreide, Voll- oder Hohlglaskugeln, Mikrokugeln aus anderen Materialien, Kieselsäure, Silikate), Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel, z.B. in Form von primären und sekundären Antioxidantien oder in Form von Lichtschutzmitteln zugesetzt sein.

Zusätzlich können Vernetzer und Promotoren zur Vernetzung beigemischt werden. Geeignete Vernetzer für die Elektronenstrahlvernetzung sind beispielsweise bi- oder multifunktionelle Acrylate. Geeignete Vernetzer sind im Stand der Technik bekannt. Als Vernetzer sind z.B. SR 610 (Fa. Sartomer), PETIA, PETA, Ebecryl 11 (Fa. UCB) und andere multifunktionelle Acrylate bzw. Methacrylate, wie z.B. SR 350 der Fa. Sartomer einsetzbar.

- 16 -

Die auf diese Weise abgemischten Acrylathafklebmassen werden aus Lösung oder als Hotmelt auf einen Träger (BOPP, PET, Vlies, PVC, Schaum etc.) oder Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) aufgetragen und anschließend zur Kohäsionssteigerung vernetzt, wie dies grundsätzlich im Stand der Technik bestens bekannt ist. Sofern ein Vernetzer zugegeben wurde, werden die Klebmassen thermisch, mit UV-Licht oder mit ionisierender Strahlung vernetzt wie ebenfalls bekannt und in der Literatur beschrieben.

Typische ES-Bestrahlungsvorrichtungen, die zum Einsatz kommen können, sind Linear-kathodensysteme, Scannersysteme bzw. Segmentkathodensysteme, sofern es sich um Elektronenstrahlbeschleuniger handelt. Eine ausführliche Beschreibung des Stands der Technik und die wichtigsten Verfahrensparameter findet man bei Skelhorne, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA, London. Die typischen Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich zwischen 50 kV und 500 kV, vorzugsweise 80 kV und 300 kV. Die angewandten Streudosen bewegen sich zwischen 5 bis 150 kGy, insbesondere zwischen 20 und 100 kGy.

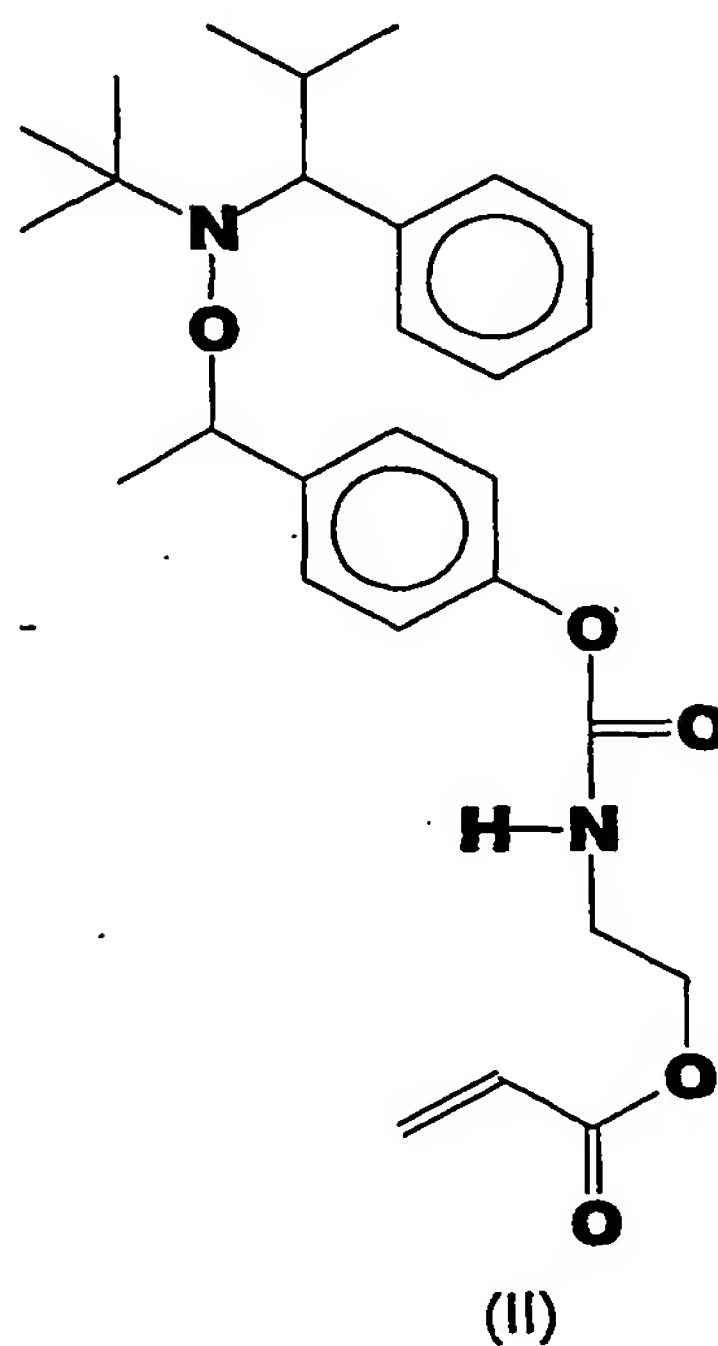
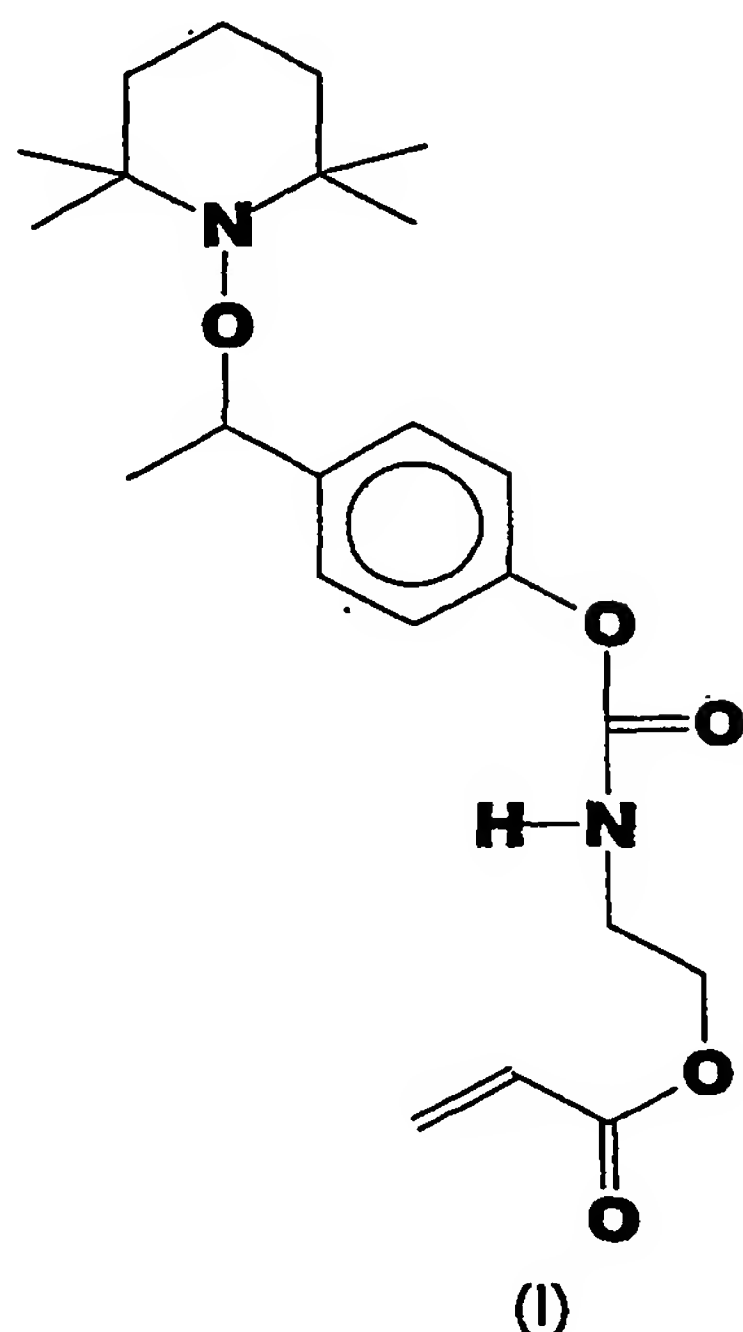
Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben, die die Erfindung illustrieren sollen, die jedoch nicht beschränkend zu verstehen sind.

## BEISPIELTEIL

### Grundlegende Überlegungen

Ein zentraler Punkt für die Herstellung Seitenblock-modifizierter Acrylathafklebmassen ist die Synthese geeigneter acrylierter oder methacrylierter Nitroxide. Zur Polymerisation von Styrolverbindungen [Hawker, C.J.; Barclay, G.G.; Dao, J.; Journal American Chemical Society 1996, 118, 11467; Hawker, C.J.; Barclay, G.G.; Orellana, A.; Dao, J.; Devonport, W.; Macromolecules, 1996, 29, 5245] sind bereits verschiedene TEMPO-Derivate (TEMPO = 2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl) verwendet worden. Durch die konsequente Weiterentwicklung wurden diese Initiatoren weiter modifiziert, so dass heute auch Acrylat- und Methacrylatverbindungen mit Nitroxidverbindungen kontrolliert polymerisierbar sind [Hawker, C.J. Vortrag, Hauptversammlung der American Chemical Society in San Francisco, Frühjahr 1997; Deutsches Patent DE 19909767 A 1].

Für die Erfindung können u.a. folgende acrylierte Nitroxid-Derivate eingesetzt werden (Komponente (B)):



5

10

1-(4'-Acrylsäureethyl-carbamidsäurephenyl)-1-(2'',2'',6'',6''- tetramethyl-1-piperidinyloxy)-ethyl (I) und 2,2,5-Trimethyl-3-(4-Acrylsäureethyl-carbamidsäure-1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan (II)

15

Alkoxypiperidin (I) ist ein TEMPO-Derivat und ist sehr gut zur Polymerisation von Styrol geeignet. Dagegen ist das Nitroxid (II) ein sehr effizienter Initiator zur Polymerisation von Acrylaten und Methacrylaten. (I) und (II) führen kontrollierte radikalischen Polymerisationen durch, so dass die gebildeten Polymere eine geringe Dispersität von 1-2.0 – je nach Reaktionsführung und Molekulargewicht des Polymers – aufweisen.

20

Die Herstellung der Alkoxypiperidinverbindung für die Beispiele erfolgte über die Kuppelung von TEMPO an Acetoxystyrol durch einen Jacobsen-Katalysator (Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 1998, 36, 2161) mit anschließender Hydrolyse der Acetoxy Funktion mit Ammoniumhydroxid (Macromolecules, 1998,31, 1024-1031). Die

- 18 -

Acrylierung der Hydroxyfunktion verlief mit Acrylsäure-(2-isocyanatoethylester) unter Carbamatbildung (Satchell und Satchell, Chemical Society Reviews 1975, 4, 231-250). Analog wurde für das acrylierte Nitroxid (II) vorgegangen. Die Ausgangsverbindung wurde nach Hawker (Journal American Chemical Society 1999, 121, 16, 3904-3920) hergestellt.

Zur Herstellung der Acrylathafklebmassen wurden zunächst die folgenden Acrylate mit der in Tabelle 1 zusammengestellten Comonomerkonzentrationen polymerisiert. Zum Erhalt der TEMPO- und Nitroxidfunktionen wurde bei 60°C konventionell mit AIBN (Azobisobutyronitril) polymerisiert.

Tabelle 1					
Beispiel	AS [%]	2-EHA [%]	MA [%]	A [%]	B [%]
1	8	86.5	5	0.5	0
2	4	90.25	5	0.75	0
3	6.5	83.5	8	2	0
4	6	87.85	6	0.15	0
5	6	88	4	0	2
6	7	82	10	0	1

Um den Effekt der Polystyrol-Seitenketten herauszuarbeiten, wurden zunächst die Beispiele aus Lösung auf eine mit einem Primer versehenden Polyesterfolie mit 50 g/m<sup>2</sup> aufgetragen und bei 50°C getrocknet. Anschließend härtete man die Muster mit ESH und prüfte klebtechnisch aus. Zur Beurteilung wurde der Schertest bei Raumtemperatur (Kohäsion) und die Klebkraft auf Stahl herangezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt:

Tabelle 2			
Beispiel	ESH [kGy]	KK-Stahl Sofort [N/cm]	SSZ RT 10 N [min]
1	30	4.5	4350
2	30	4.7	1265

- 19 -

3	25	4.2	2365
4	30	4.5	2680
5	30	4.6	2575
6	30	3.9	5655

Masseauftrag: 50 g/m<sup>2</sup>

Die klebtechnische Ausprüfung zeigte, dass die Beispiele 1-6 noch nicht eine optimale Kohäsion aufweisen. Die für eine kohäsive Klebmasse geforderte Marke von größer 10000 Minuten wurde in keinem Fall erreicht. Keine großen Variationen zeigte die Klebkraft auf Stahl. Die Werte schwanken von etwa 4 bis 4.7 N/cm.

Im direkten Vergleich wurden nun die Seitenblock-modifizierten Haftklebmassen hergestellt. Die Beispiele 1-4 wurden mit jeweils unterschiedlichen Mengen Styrol umgesetzt. Die Beispiele 5 und 6 wurden mit n-Butylacrylat umgesetzt, um die Adhäsion (Klebkraft auf Stahl) zu erhöhen. Die eingesetzte Menge an Comonomer A oder B gibt die im Polymer enthaltenden Molmengen der bei hohen Temperaturen entlang der Polymerkette entstehenden Radikale an. Durch die zudosierte Menge Styrol oder n-Butylacrylat kann das Molekulargewicht der Polymerseitenkette eingestellt werden. Die Seitenketten-modifizierten Polyacrylate sind mit einem # gekennzeichnet und nochmals in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3		
Beispiel	PS-Blöcke M <sub>w</sub> [g/mol]	PBA-Blöcke M <sub>w</sub> [g/mol]
1#	20000	0
2#	10000	0
3#	4000	0
4#	30000	0
5#	0	10000
6#	0	25000

Analog zu den Referenzen 1-6 wurden diese Klebmassen mit 50g/m<sup>2</sup> auf einer mit ei-

- 20 -

nem Primer versehenen Polyesterfolie ausgestrichen und mit der identischen ESH-Dosis vernetzt. Zur Beurteilung dieser Klebmassen wurden wiederum die Scherstandzeiten bei Raumtemperatur und die Klebkraft auf Stahl herangezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgelistet:

5

Tabelle 4			
Beispiel	ESH [kGy]	KK-Stahl sofort [N/cm]	SSZ RT 10 N [min]
1#	30	3.8	+10000
2#	30	3.6	+10000
3#	25	3.8	+10000
4#	30	3.9	+10000
5#	30	5.4	1250
6#	30	5.8	1470

Masseauftrag: 50 g/m<sup>2</sup>

Der Vergleich der Beispiele 1# - 4# mit den Referenzbeispielen 1 - 4 zeigt, dass die Kohäsion der Klebmassen durch die Modifizierung mit Polystyrolblöcken deutlich ansteigt. Alle modifizierten Polyacrylate 1# - 4# erreichten Scherstandzeiten größer 10000 Minuten bei Raumtemperatur. Durch die angestiegende Kohäsion nahm die Adhäsion etwas ab. Die Beispiele 5# und 6# zeigen dagegen eine bessere Adhäsion auf Stahl. Durch die Polybutylacrylat-Seitenketten sinkt die Glasübergangstemperatur der Haftklebmasse ab und die Massen zeigen ein besseres Aufflussverhalten. Die Klebkraft auf Stahl steigt um etwa 1 (Beispiel 5) – 1.5 N/cm (Beispiel 6). Dagegen verringert sich die Scherfestigkeit. Dennoch geht die Scherfestigkeit nicht vollständig verloren, da durch die Seitenketten nochmals das Gesamtmolekulargewicht angehoben, was wiederum die Kohäsion der Klebmasse fördert.

20

Um die Hotmeltfähigkeit dieses Prozesses zu untersuchen wurde eine Umsetzung in einem Messkneten bei konstanter Temperatur durchgeführt. Für dieses Experiment setzte man wiederum die Polyacrylatklebmasse Beispiel 1 ein. Zunächst wurde Beispiel 1 bei 50°C und durch die Entfernung des Lösemittels in einen Acrylat-Hotmelt überführt.

25

Zum Aufbau der Seitenketten wurde 4-Acetoxystyrol ausgewählt, wobei die Monomer-

- 21 -

menge so gewählt wurde, dass die Seitenketten ein Molekulargewicht von jeweils 20000 g/mol erreichen. Acrylathotmelt und 4-Acetoxystyrol wurden gemischt und dann in einem Messkneteter bei 125°C thermisch behandelt und geschert. Dieser Prozeß entspricht dem Aufkonzentrationsprozeß mit anschließender Förderung bis zur Beschichtungsdüse.

- 5 Nach 5 h wurden die Experimente beendet. Die genauen Versuchsparmeter sind im Experimentellen Teil beschrieben. Die mit Poly-4-Acetoxystyrol modifizierte Haftklebmasse 1\* wurde als Hotmelt durch eine Schlitzdüse mit 50 g/m<sup>2</sup> auf eine mit einem Primer versehene Polyesterfolie beschichtet und anschließend mit 30 kGy ESH vernetzt. Zur Überprüfung der klebtechnischen Eigenschaften wurde wiederum ein Schertest
- 10 durchgeführt und die Klebkraft auf Stahl gemessen (Tabelle 5).

Tabelle 5			
Beispiel	ESH [kGy]	KK-Stahl sofort [N/cm]	SSZ RT 10 N [min]
1*	30	3.7	+10000

- 15 Analog zu den Umsetzungen aus Lösung wurde auch mit dem Hotmelt 1\* eine deutliche Kohäsionssteigerung erzielt. Im Vergleich zu 1# ergeben sich aber keine großen Veränderungen. Die Klebkraft auf Stahl liegt mit 3.7 N/cm auf etwa gleichem Niveau. Ein weiterer Vorteil der mit Nitroxid-Derivaten versehenen Acrylat-Hotmelts ist die gute Alterungsbeständigkeit unter Scherung und thermischer Belastung. Intermediär auftretende
- 20 Radikale, die zur Vergelung oder zum Molekulargewichtsabbau führen können, werden bei hohen Temperaturen von Nitroxiden abgefangen. Der Alterungsprozess wird somit deutlich verlangsamt.

- Diese Erfindung ist nur in Verbindung mit bestimmten Beispielen beschrieben worden.
- 25 Weitere konkrete Ausführungsbeispiele sind jedoch möglich. Z.B. sind durchaus geringe Anteile anderer Comonomere, wie Vinylacetat oder N-Vinylverbindungen in analoger Weise einsetzbar. Die grundsätzlichen Variationsmöglichkeiten für die Acrylatgrundmasse sind dem Fachmann bekannt, so dass er diese Möglichkeiten in das Konzept dieser Erfindung einbinden kann.

30

Die Erfindung wird nun im Detail durch die folgenden Experimente beschrieben:

## Experimente

- 5 Folgende Testmethoden wurden angewendet um die klebtechnischen Eigenschaften der hergestellten Haftklebemassen zu evaluieren.

## Testmethoden

### 10 Scherfestigkeit (Test A)

- Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte Stahloberfläche, die dreimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gereinigt wurde, aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20\*13 mm (Länge\*Breite). Anschließend wurde mit einem 2 kg Gewicht das Klebeband viermal auf den Stahlträger gedrückt. Bei Raumtemperatur wurde ein 1 kg an dem Klebeband befestigt. Die gemessenen Scherstandzeiten sind in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

### 180° Klebkrafttest (Test B)

- 20 Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester gecoateten Acrylat-haftklebemasse wurde auf Stahl Platten aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahl Platten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Die Meßergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt.

### Gelpermeationschromatographie GPC (Test C)

- 30 Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes  $M_w$  und der Polydispersität PD erfolgte über die Gelpermeationschromatographie. Als Eluent wurde THF mit 0,1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25 °C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5  $\mu$ ,  $10^3$  Å, ID 8,0 mm x 50 mm verwendet. Zur Auftrennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5  $\mu$ ,  $10^3$  sowie  $10^5$  und  $10^6$  mit jeweils ID 8,0 mm x 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l, die Durchflußmenge 1,0 ml pro Minute. Es wurde ge-

- 23 -

gen PMMA-Standards gemessen.

Herstellung der Proben:

5

Herstellung der Monomere:

10

(I) Herstellung von 1-(4'-Acetoxyphenyl)-1-(2'',2'',6'',6''- tetramethyl-1-piperidinyloxy)-ethyl:

Die Herstellung der Alkoxypiperidinverbindung erfolgte analog der Versuchsvorschrift aus Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 1998, 36, 2161. Die die Kupplung von TEMPO mit Acetoxystyrol wurde mit einem Jacobsen-Katalysator durchgeführt.

15

(II) Herstellung von 1-(4'-Hydroxyphenyl)-1-(2'',2'',6'',6''- tetramethyl-1-piperidinyloxy)-ethyl:

20

Es wurde analog zur Versuchsvorschrift Macromolecules, 1998,31, 1024-1031 vorgegangen. Das Alkoxyamin aus (I) wurde mit Ammoniumhydroxid bei 65°C hydrolysiert.

25

(III) Herstellung von des Alkoxyamins A 1-(4'-Acrylsäureethyl-carbamidsäurephenyl)-1-(2'',2'',6'',6''- tetramethyl-1-piperidinyloxy)-ethyl:

Die Acylierung der Hydroxyfunktion wurde mit Acrylsäure-(2-isocyanatoethylester) und Alkoxyamin aus (II) unter Carbamatbildung analog nach Satchell und Satchell, Chemical Society Reviews 1975, 4, 231-250 und den dort beschriebenen Zitaten durchgeführt.

30

(IV) Herstellung des Nitroxids (2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-nitroxide):

Es wurde analog zur Versuchsvorschrift Journal of American Chemical Society, 121, 16, 3904-3920, 1999 vorgegangen.

35

- 24 -

(V) Herstellung von (2,2,5-Trimethyl-3-(4-acetox-1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan):

Es wurde analog zur Versuchsvorschrift Journal of American Chemical Society, 121, 16, 3904-3920, 1999 vorgegangen. Styrol wurde durch 4-Acetoxystyrol substituiert.

5

(VI) Herstellung des hydroxylierten Alkoxyamins (2,2,5-Trimethyl-3-(4-hydroxy-1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan):

10 Es wurde analog zur Versuchsvorschrift Macromolecules, 1998,31, 1024-1031 vorgegangen. Die Verbindung aus (V) wurde mit Ammoniumhydroxid bei 65°C hydrolysiert.

(VII) Herstellung des acylierten Nitroxids B (2,2,5-Trimethyl-3-(4-Acrylsäureethylcarbamidsäure-1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan):

15 Die Acylierung der Hydroxyfunktion wurde mit Acrylsäure-(2-isocyanatoethylester) und der Verbindung aus (VI) unter Carbamatbildung analog nach Satchell und Satchell, Chemical Society Reviews 1975, 4, 231-250, und den dort beschriebenen Zitaten durchgeführt.

20 Beispiel 1

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 32 g Acrylsäure, 346 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Methylacrylat, 2 g Verbindung A und 300 g Aceton/Isopropanol (97:3) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas und  
25 zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 58°C hochgeheizt und 0.2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 60°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0.2 g AIBN hinzugegeben. Nach 3 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Isopropanol Gemisch verdünnt. Die Reaktion wurde nach 22 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

30

Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 765000 g/mol.

Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m<sup>2</sup> (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke). Die Muster wurden dann mit 30 kGy ESH Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230  
35 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die klebtechnische Ausprüfung nach den Testmetho-

den A und B.

#### Beispiel 2

- 5 Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 16 g Acrylsäure, 20 g Methylacrylat, 3 g Verbindung A und 361 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die weiteren Lösungsmittel- und Initiator Mengen wurden beibehalten.
- Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 780000 g/mol.
- Die Vernetzung erfolgte mit einer 30 kGy Dosis.
- 10 Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

#### Beispiel 3

- 15 Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 26 g Acrylsäure, 32 g Methylacrylat, 8 g Verbindung A und 334 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die weiteren Lösungsmittel- und Initiator Mengen wurden beibehalten.
- Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 812000 g/mol.
- Die Vernetzung erfolgte mit einer 25 kGy Dosis.
- Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.
- 20

#### Beispiel 4

- 25 Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 24 g Acrylsäure, 24 g Methylacrylat, 0.6 g Verbindung A und 351.4 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die weiteren Lösungsmittel- und Initiator Mengen wurden beibehalten.
- Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 775000 g/mol.
- Die Vernetzung erfolgte mit einer 30 kGy Dosis.
- Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

#### 30 Beispiel 5

- Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 24 g Acrylsäure, 16 g Methylacrylat, 8 g Verbindung B und 352 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die weiteren Lösungsmittel- und Initiator Mengen wurden beibehalten.
- 35 Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 770000 g/mol.

- 26 -

Die Vernetzung erfolgte mit einer 30 kGy Dosis.

Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

#### Beispiel 6

5

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 28 g Acrylsäure, 40 g Methylacrylat, 4 g Verbindung B und 328 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die weiteren Lösungsmittel- und Initiator Mengen wurden beibehalten.

Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 815000 g/mol.

10 Die Vernetzung erfolgte mit einer 30 kGy Dosis.

Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

#### Beispiel 1#

15 Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde das Lösungsmittel Aceton/Isopropanol abdestilliert, auf 125°C hochgeheizt und 100 ml Xylol sowie 110 g Styrol hinzugegeben. Nach 16 h ließ man die Polymerisation auf Raumtemperatur abkühlen

Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 965000 g/mol.

20 Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m<sup>2</sup> (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke) und bei 135°C für 10 Minuten getrocknet. Die Muster wurden dann mit 30 kGy ESH Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die klebtechnische Ausprüfung nach den Testmethoden A und B.

25

#### Beispiel 2#

Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde das Lösungsmittel Aceton/Isopropanol abdestilliert, auf 125°C hochgeheizt und 100 ml Xylol sowie 30 82 g Styrol hinzugegeben. Nach 16 h ließ man die Polymerisation auf Raumtemperatur abkühlen

Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 930000 g/mol.

Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m<sup>2</sup> (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke) und

35 bei 135°C für 10 Minuten getrocknet. Die Muster wurden dann mit 30 kGy ESH Dosis bei

- 27 -

einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die klebtechnische Ausprüfung nach den Testmethoden A und B.

#### Beispiel 3#

5

Es wurde analog Beispiel 3 vorgegangen. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde das Lösemittel Aceton/Isopropanol abdestilliert, auf 125°C hochgeheizt und 100 ml Xylol sowie 88 g Styrol hinzugegeben. Nach 16 h ließ man die Polymerisation auf Raumtemperatur abkühlen

10

Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 980000 g/mol.

Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m<sup>2</sup> (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke) und bei 135°C für 10 Minuten getrocknet. Die Muster wurden dann mit 25 kGy ESH Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die kleb-

15

technische Ausprüfung nach den Testmethoden A und B.

#### Beispiel 4#

20

Es wurde analog Beispiel 4 vorgegangen. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde das Lösemittel Aceton/Isopropanol abdestilliert, auf 125°C hochgeheizt und 100 ml Xylol sowie 50 g Styrol hinzugegeben. Nach 16 h ließ man die Polymerisation auf Raumtemperatur abkühlen

Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 865000 g/mol.

Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m<sup>2</sup> (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke) und bei 135°C für 10 Minuten getrocknet. Die Muster wurden dann mit 30 kGy ESH Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die kleb-

25

technische Ausprüfung nach den Testmethoden A und B.

#### Beispiel 5#

30

Es wurde analog Beispiel 5 vorgegangen. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde das Lösemittel Aceton/Isopropanol abdestilliert, auf 125°C hochgeheizt und 100 ml Xylol sowie 165 g n-Butylacrylat hinzugegeben. Nach 16 h ließ man die Polymerisation auf Raumtemperatur abkühlen

35

Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 1020000 g/mol.

- 28 -

Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m<sup>2</sup> (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke) und bei 135°C für 10 Minuten getrocknet. Die Muster wurden dann mit 30 kGy ESH Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die kleb-  
5 technische Ausprüfung nach den Testmethoden A und B.

#### Beispiel 6#

Es wurde analog Beispiel 6 vorgegangen. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde das Lösemittel Aceton/Isopropanol abdestilliert, auf 125°C hochgeheizt und 100 ml Xylol sowie  
10 207 g n-Butylacrylat hinzugegeben. Nach 16 h ließ man die Polymerisation auf Raumtemperatur abkühlen

Das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  betrug nach GPC-Messungen 1170000 g/mol.

Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m<sup>2</sup> (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke) und  
15 bei 135°C für 10 Minuten getrocknet. Die Muster wurden dann mit 30 kGy ESH Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die klebtechnische Ausprüfung nach den Testmethoden A und B.

#### Durchführung des Hotmeltprozesses im Messkneteter:

Die Scherung und thermische Belastung der Acrylathotmelts wurde mit dem Messkneteter Rheomix 610p der Fa. Haake durchgeführt. Als Antriebseinheit stand das Gerät Rheo-  
25 cord RC 300p zur Verfügung. Gesteuert wurde das Gerät mit der Software PolyLab System. Der Kneteter wurde jeweils mit 52 g der Acrylathafklebmasse/Monomer Mischung (~80 % Füllgrad) befüllt. Die Versuche wurden bei einer Knettemperatur von 130°C, einer Umdrehungszahl von 40 U/min und einer Knetzeit von 18 Stunden durchgeführt. Anschließend wurden das Muster wieder aufgelöst und das mittlere Molekulargewicht  $M_w$   
30 via GPC bestimmt.

#### Beispiel 1\*

In Analogie zu Beispiel 1 wurde der Acrylathafklebmasse nach dem Abkühlen vom Lösemittel befreit und 100 g des Acrylathotmelts mit 27.5 g 4-Acetoxytolylol vermischt. 52 g  
35

- 29 -

dieser Mischung wurden – wie bereits vorangehend beschrieben – in Messknetern verarbeitet. Nach Beendigung der Reaktion wurde ein Molekulargewicht  $M_w$  von 975000 g/mol gemessen.

Zur klebtechnischen Ausprüfung wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Patentansprüche:

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von copolymeren Polyacrylat-Haftklebmassen, bei welchem ein Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Derivate enthaltendes Monomergemisch einer radikalischen Polymerisation unterzogen wird, dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf das Monomergemisch 0,05 bis 25 Gew.-% an acylierten oder methacylierten Nitroxid-Derivaten der allgemeinen Formel



eingesetzt werden, wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  ist und  $\text{R}_3$  ein Nitroxid-Derivat, oder dass ein Polyacrylat mit einem Nitroxid-Derivat zu einem Nitroxid-modifizierten Polyacrylat umgesetzt wird, das einem gemäß der ersten Alternative erhaltenen entspricht.

- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch radikalische Polymerisation wenigstens folgender Bestandteile:

(A) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Derivaten gemäß der Formel



- 20 ,wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  ist und  $\text{R}_2 =$  eine Alkylkette mit 2-20 C-Atomen, in einem Anteil von 45 bis 99,95 Gew.-% und

(B) acylierten oder Methacylierten Nitroxid-Derivaten der allgemeinen Formel



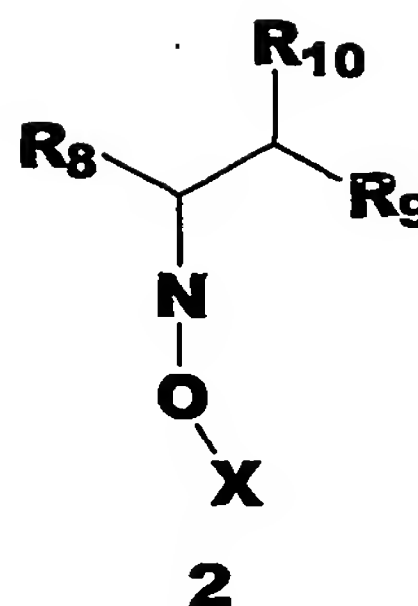
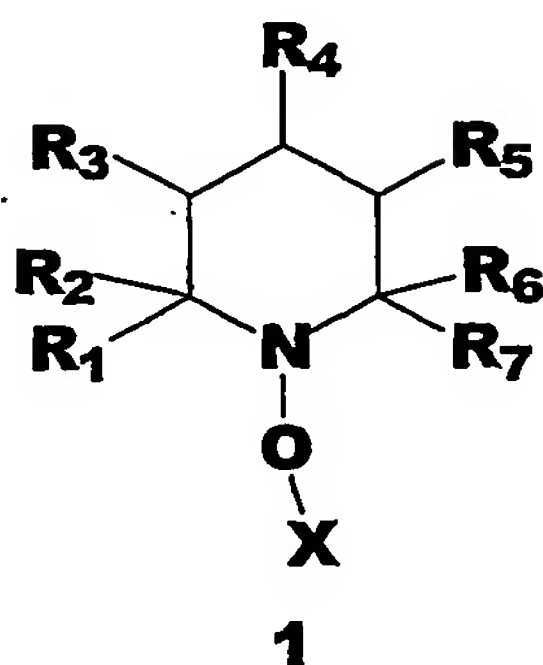
- 25 ,wobei  $\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$  ist und  $\text{R}_3$  ein Nitroxid-Derivat, in einem Anteil von 0,05 bis 25 Gew.-%;

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation zusätzlich mit

- 30 (C) wenigstens einer Vinylverbindung mit funktionellen Gruppen oder einem Gemisch von diesen in einem Anteil von 0 bis 30 Gew.-%; bezogen auf das Monomergemisch durchgeführt wird.

- 35 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Nitroxid-Derivat eine Verbindung eingesetzt wird, die durch eine der folgenden allgemeinen

Formeln darstellbar ist



**R<sub>1</sub>-R<sub>9</sub> = Alkyl oder Aryl oder weitere funktionelle Gruppen**

5

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Vinylverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe Vinylacetat, Acrylamide, mit Doppelbindung funktionalisierte Photoinitiatoren.

10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Lösung erfolgt, vorzugsweise in organischen Lösungsmitteln oder Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser, wobei das Lösungsmittel bevorzugt hochsiedende Aromaten, insbesondere Toluol oder Xylol enthält.

15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass dem Nitroxid-modifizierten Polyacrylat in einem weiteren Schritt wenigstens ein weiteres Monomer zugesetzt wird und nach Temperaturerhöhung auf wenigstens 100 °C eine durch die Spaltung des Nitroxid-Derivats und Radikalbildung entlang des Polyacrylat-Gerüsts ausgelöste, Nitroxid-gesteuerte radikalische Polymerisation zu einem Kamm-  
20 Blockpolymer durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das in Lösung hergestellte Nitroxid-modifizierte Polyacrylat mit dem weiteren Monomer versetzt und danach einem Aufkonzentrationsschritt unter erhöhter Temperatur unterzogen wird, wodurch die radika-  
25 lische Polymerisation mit dem weiteren Monomer zu dem Kamm-Blockpolymer ausgelöst wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Nitroxid-modifizierte Polyacrylat nach einem etwaigen Aufkonzentrieren mit dem weiteren Monomer versetzt und danach in einem Hotmelt-Verfahren weiterverarbeitet wird, bei dem die radikalische Polymerisation mit dem weiteren Monomer zu dem Kamm-Blockpolymer initiiert wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Monomer Styrol, ein Styrolderivat, ein Acrylat oder ein Methacrylat ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht der einzelnen Polystyrol-Blöcke auf zwischen 500 und 50 000 g/mol, vorzugsweise zwischen 4000 und 30 000 g/mol eingestellt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Polyacrylatmasse für die Copolymerisation mit dem weiteren Monomer auf 130 °C erhöht wird.
13. Nitroxid-modifizierte Polyacrylate, erhältlich mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12.
14. Nitroxid-modifizierte Polyacrylate nach Anspruch 13 gekennzeichnet durch ein mittleres Molekulargewicht zwischen 500 000 und 2 000 000 g/mol ( $M_w$ ), vorzugsweise zwischen 600 000 und 1 000 000 g/mol ( $M_w$ ).
15. Kamm-Blockpolymer mit haftklebenden Eigenschaften, erhältlich durch Anpolymerisieren von Blöcken an ein Nitroxid-modifiziertes Polyacrylat nach Anspruch 13 oder 14 mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12.
16. Verwendung des Kamm-Blockpolymers nach Anspruch 15 für die Herstellung von Haftklebeartikeln.
17. Verwendung nach Anspruch 16 für die Herstellung von Haftklebebändern oder Folien durch ein- oder beidseitige Beschichtung eines Trägers mit einer Haftklebemasse, die das Kamm-Blockpolymer nach Anspruch 15 enthält oder aus diesem besteht.

- 33 -

18. Verwendung nach Anspruch 16 oder 17, wobei das Kamm-Blockpolymer vor oder während der Verarbeitung zu den Haftklebeartikeln mit Vernetzern, Harzen, Weichmachern, Füllstoffen oder sonstigen Zusatz- oder Hilfsstoffen abgemischt wurde.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/01833

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/02 C08F220/18 C08F4/00 C08F8/30 C08F293/00  
 C08F265/00 C08F291/12 C09J133/02 C09J133/04 C09J151/00  
 C09J7/02 //(C08F220/18, 220:14, 220:06, 220:36), (C08F220/18,

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 135 280 A (COMMW SCIENT IND RES ORG) 27 March 1985 (1985-03-27) examples 17-19, 21, 22, 41, 44-47 claims 8-13; figure 1	1-7, 10-13, 15
X	EP 1 170 277 A (DEGUSSA) 9 January 2002 (2002-01-09) claims 1, 2; examples	13
A	US 5 057 366 A (HUSMAN JAMES R ET AL) 15 October 1991 (1991-10-15) cited in the application claims	16-18



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 2003

Date of mailing of the international search report

04/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hollender, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/01833

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 220:06, 220:14, 220:36)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 2003

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hollender, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/01833

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0135280	A	27-03-1985	AU 571240 B2	14-04-1988
			DE 3486145 D1	17-06-1993
			DE 3486145 T2	23-09-1993
			EP 0135280 A2	27-03-1985
			JP 1797643 C	28-10-1993
			JP 5006537 B	26-01-1993
			JP 60089452 A	20-05-1985
			KR 9300892 B1	11-02-1993
			US 4581429 A	08-04-1986
			AU 3037884 A	17-01-1985
EP 1170277	A	09-01-2002	DE 10029597 A1	03-01-2002
			EP 1170277 A2	09-01-2002
			JP 2002020323 A	23-01-2002
			US 2002035223 A1	21-03-2002
US 5057366	A	15-10-1991	AU 559174 B2	26-02-1987
			AU 1916183 A	22-03-1984
			BR 8305024 A	08-05-1984
			CA 1241479 A1	30-08-1988
			DE 3382088 D1	07-02-1991
			EP 0104046 A2	28-03-1984
			JP 1976563 C	17-10-1995
			JP 5032438 B	17-05-1993
			JP 59075975 A	28-04-1984
			US 4554324 A	19-11-1985

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/03/01833

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F220/02 C08F220/18 C08F4/00 C08F8/30 C08F293/00  
C08F265/00 C08F291/12 C09J133/02 C09J133/04 C09J151/00  
C09J7/02 //(C08F220/18,220:14,220:06,220:36),(C08F220/18,

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 135 280 A (COMMW SCIENT IND RES ORG) 27. März 1985 (1985-03-27) Beispiele 17-19,21,22,41,44-47 Ansprüche 8-13; Abbildung 1 ----	1-7, 10-13,15
X	EP 1 170 277 A (DEGUSSA) 9. Januar 2002 (2002-01-09) Ansprüche 1,2; Beispiele ----	13
A	US 5 057 366 A (HUSMAN JAMES R ET AL) 15. Oktober 1991 (1991-10-15) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	16-18



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Mai 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/06/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hollender, C

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/ 3/01833

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 220:06, 220:14, 220:36)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Mai 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hollender, C

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/03/01833

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0135280	A	27-03-1985	AU 571240 B2	14-04-1988
			DE 3486145 D1	17-06-1993
			DE 3486145 T2	23-09-1993
			EP 0135280 A2	27-03-1985
			JP 1797643 C	28-10-1993
			JP 5006537 B	26-01-1993
			JP 60089452 A	20-05-1985
			KR 9300892 B1	11-02-1993
			US 4581429 A	08-04-1986
			AU 3037884 A	17-01-1985
EP 1170277	A	09-01-2002	DE 10029597 A1	03-01-2002
			EP 1170277 A2	09-01-2002
			JP 2002020323 A	23-01-2002
			US 2002035223 A1	21-03-2002
US 5057366	A	15-10-1991	AU 559174 B2	26-02-1987
			AU 1916183 A	22-03-1984
			BR 8305024 A	08-05-1984
			CA 1241479 A1	30-08-1988
			DE 3382088 D1	07-02-1991
			EP 0104046 A2	28-03-1984
			JP 1976563 C	17-10-1995
			JP 5032438 B	17-05-1993
			JP 59075975 A	28-04-1984
			US 4554324 A	19-11-1985

**Method for producing copolymeric polyacrylate pressure-sensitive adhesive substances, and nitroxide-modified polyacrylates and comb block polymers obtained thereby**

5

The invention relates to a method for producing copolymeric polyacrylate pressure-sensitive adhesives. Modified polyacrylates are obtained to start with, and can be further processed to comb block polymers. The invention also embraces the use of the resulting comb block polymers for pressure-sensitive adhesive articles.

10

Polyacrylate pressure-sensitive adhesives are used very frequently in the automobile industry, since they possess numerous advantages over other elastomers. They are highly stable to UV light, oxygen and ozone. Synthetic and natural-rubber adhesives usually contain oxidation-sensitive double bonds, which adversely affect the aging behavior of these adhesives. Another advantage of polyacrylates is their transparency and their capacity for use within a relatively wide temperature range. The high temperature stability is particularly important for automobile applications, since in such applications large temperature differences may occur according to season or region.

15  
20

Polyacrylate pressure-sensitive adhesives are generally prepared in solution by means of a free radical polymerization. Subsequently they are coated in solution onto the corresponding backing material, using a coating bar, and then are dried. In order to increase the cohesion, the polymer is further crosslinked. It may be cured thermally, by UV or by EBC. This operation is relatively costly and environmentally objectionable, since the solvent is not recycled.

25

For improvement, the hotmelt process was developed. In that method the pressure-sensitive adhesive (PSA) is applied in the melt to the backing material. Problems, however, have been associated with the introduction of this technology. Prior to the coating operation, the PSA has its solvent removed in a drying extruder. The drying operation is associated with a relatively high temperature and shearing effect, so that particularly high molecular mass and polar polyacrylate PSAs are severely damaged. The copolymerization of styrene produced a marked improvement here. Polystyrene blocks raise the glass transition temperature, which in turn acts to increase the cohesion. Moreover, the polarity of the polystyrene blocks is relatively low, so that the flow viscosity

30  
35

risers only within certain limits. The capacity for hotmelt processing is therefore retained.

The easiest way of incorporating polystyrene into acrylate PSAs is to copolymerize acrylate monomers with styrene. Since in the majority of cases polyacrylates are prepared via a free radical polymerization [Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, 1989, D. Satas 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold, New York], problems arise here. Styrene has a decelerating effect during the polymerization, and therefore reduces the conversion. Consequently, after the end of the polymerization, a few percent of residual monomers remain, which are unwanted, since they disrupt recycling and lead to irritation in the case of bonds made to the skin.

The company Polymer Chemistry Innovations has developed and commercialized methacrylate-terminated polystyrene blocks. Such polystyrene blocks are used even in non-PSA systems as plasticizers [U.S. Patents 3,135,717; 3,786,116; 3,832,423; 3,862,267; 4,007,311]. In PSAs too, however, they are used as comonomers [U.S. Patent 5,057,366; U.S. Patent 4,554,324]. This technology is associated with a number of drawbacks. The polystyrene blocks must be prepared, at considerable cost, via a "living" anionic polymerization. This operation requires the complete exclusion of water and oxygen. Moreover, the methacrylation of the polystyrene blocks does not proceed quantitatively. Polystyrene of relatively low molecular weight is introduced into the PSA as a result of this operation, and can act as lubricants. This restricts the shear strength (cohesion). Moreover, the molecular mass, which is fairly high for monomers, lowers the reactivity of the macromonomers. For the polymerization this means that it is fairly difficult to achieve high conversions for high comonomer fractions of methacrylated (acrylated) polystyrene. Problematic in turn are the high residual monomer fraction and the slow reaction time.

Alternatively it is also possible to react polymer blocks (polystyrene blocks) with the acrylate PSA in a polymer-analogous reaction [U.S. Patent 5,057,366; U.S. Patent 4,554,324]. Here again, the central problem is the conversion of the reaction, since two polymers are required to locate themselves at a linkage point and, as a result of the high molecular weight and the high polymer chain length, are relatively slow to react. Moreover, the process is a 2-stage one, since the polystyrene blocks are prepared via anionic polymerization. The problems which arise are the same as mentioned above.

The object of the invention is to avoid the aforementioned problems and in particular to

be able to control the cohesion of a PSA without too sharply affecting the flow viscosity.

This object is achieved by the provision, through the method of the invention, of a nitroxide-modified polyacrylate, starting from which, in a guided free-radical polymerization with at least one further monomer, comb block polymers can be obtained, the cohesion and, where appropriate, the adhesion and the tack of the PSA being adjustable as a function of the nitroxide fraction and of the side-chain length.

The method of the invention for producing copolymeric polyacrylate PSAs is preferably characterized by the free-radical polymerization at least of the following constituents:

(A) acrylic acid and/or methacrylic acid and/or derivatives thereof according to the formula



where  $\text{R}_1 = \text{H}$  or  $\text{CH}_3$  and  $\text{R}_2 =$  an alkyl chain having 1-20 carbon atoms, in a fraction of 45% to 99.95% by weight,

(B) acrylated or methacrylated nitroxide derivatives of the general formula



where  $\text{R}_1 = \text{H}$  or  $\text{CH}_3$  and  $\text{R}_3$  is a nitroxide derivative, in a fraction of 0.05% to 25% by weight.

The monomer mixture for the polymerization preferably further comprises:

(C) vinyl compounds having functional groups, such as hydroxyl groups, sulfonic acid groups, ester groups, anhydride groups, epoxy groups, photoinitiators, amide groups, amino groups, with aromatics, heteroaromatics, heterocycles, ethers, etc., with a fraction of 0-30% by weight.

The monomers for preparing the polyacrylate PSAs are preferably chosen such that the resultant polymers can be used as PSAs at room temperature or higher temperatures, particularly such that the resultant polymers possess pressure-sensitive adhesive adhesion properties in accordance with the "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" by Donatas Satas (van Nostrand, New York 1989).

In a further inventive version the comonomer composition is chosen such that the PSAs

can be used as heat-activable PSAs.

In one very preferred manner use is made as monomers A of acrylic or methacrylic monomers which are composed of acrylic and methacrylic esters having alkyl groups of 4 to 14 carbon atoms, and preferably comprise 4 to 9 carbon atoms. Specific examples, without wishing to be restricted by this enumeration, are methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, n-pentyl acrylate, n-hexyl acrylate, n-heptyl acrylate, n-octyl acrylate, n-octyl methacrylate, n-nonyl acrylate, lauryl acrylate, stearyl acrylate, behenyl acrylate, and the branched isomers thereof, such as isobutyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, isooctyl acrylate and isooctyl methacrylate, for example.

Further classes of compound for use are monofunctional acrylates and/or methacrylates of bridged cycloalkyl alcohols, composed of at least 6 carbon atoms. The cycloalkyl alcohols may also be substituted. Specific examples are cyclohexyl methacrylates, isobornyl acrylate, isobornyl methacrylates and 3,5-dimethyladamantyl acrylate.

In one preferred embodiment of the invention monomers (C) are itaconic acid,  $\beta$ -acryloyloxypropionic acid, trichloroacrylic acid, fumaric acid, crotonic acid, aconitic acid, dimethylacrylic acid or vinylacetic acid, this enumeration not being exhaustive.

In one further preferred embodiment use is made as monomers (C) of vinyl compounds, acrylates and/or methacrylates which carry polar groups such as carboxyl radicals, sulfonic and phosphonic acid, hydroxyl radicals, lactam and lactone, N-substituted amide, N-substituted amine, carbamate, epoxy, thiol, alkoxy and cyano radicals, ethers, halides or the like.

Moderate basic monomers are, for example, N,N-dialkyl-substituted amides, such as N,N-dimethylacrylamide, N,N-dimethylmethacrylamide, N-vinylpyrrolidone, N-vinyl-lactam, dimethylaminoethyl methacrylate, dimethylaminoethyl acrylate, diethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl acrylate, N-methylolmethacrylamide, N-(butoxymethyl)methacrylamide, N-methylolacrylamide, N-(ethoxymethyl)acrylamide, and N-isopropylacrylamide, this enumeration not being exhaustive.

Further preferred examples as monomers (C) are hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, allyl alcohol, maleic anhydride, itaconic anhydride, glyceridyl methacrylate, phenoxyethyl acrylate, phenoxy-

ethyl methacrylate, 2-butoxyethyl methacrylate, 2-butoxyethyl acrylate, cyanoethyl methacrylate, cyanoethyl acrylate, glyceryl methacrylate, 6-hydroxyhexyl methacrylate, and tetrahydrofurfuryl acrylate, this enumeration not being exhaustive.

- 5 In one further very preferred procedure use is made as monomers (C) of vinyl esters, vinyl ethers, vinyl halides, vinylidene halides and vinyl compounds with aromatic cyclic compounds and heterocycles in  $\alpha$  position. Here again, mention may be made, nonexclusively, of certain examples: vinyl acetate, vinylformamide, vinylpyridine, ethyl vinyl ether, vinyl chloride, vinylidene chloride and acrylonitrile.

10

Moreover, in a further procedure, photoinitiators having a copolymerizable double bond are used as monomers (C). Suitable photoinitiators are Norrish I and II photoinitiators. Examples are, e.g., benzoin acrylate and an acrylated benzophenone from UCB (Ebecryl P 36<sup>®</sup>). In principle it is possible to copolymerize any photoinitiators which are

15

known to the skilled worker and are able to crosslink the polymer via a free-radical mechanism under UV irradiation. An overview of possible photoinitiators which can be used, and which may be functionalized with a double bond, is given in Fouassier: "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications", Hanser-Verlag, Munich 1995. To supplement this, use is made of Carroy et al. in

20 "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (ed.), 1994, SITA, London.

In a further preferred procedure the monomers A described are admixed with copolymerizable compounds (C), which possess a high static glass transition

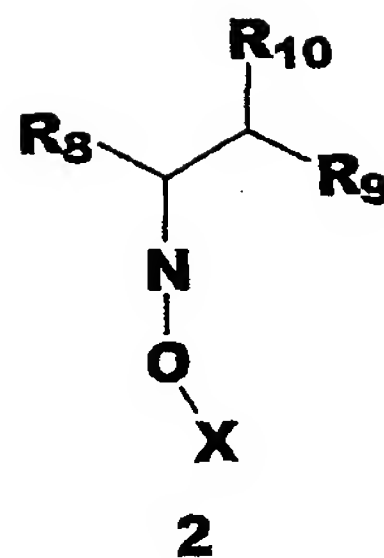
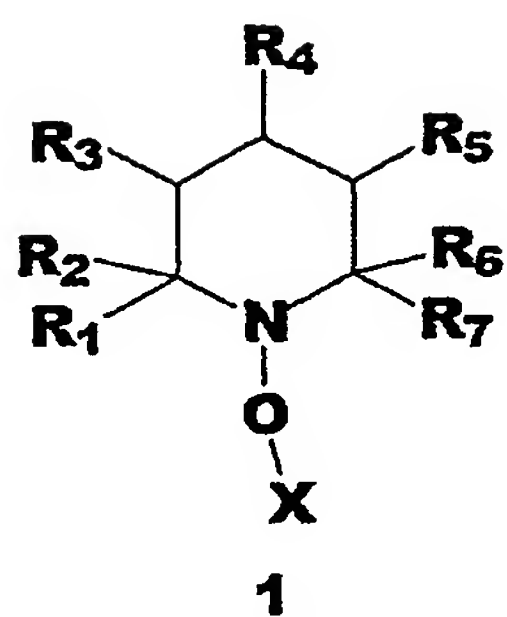
25 temperature. Suitable components include aromatic vinyl compounds, such as styrene, for example, with the aromatic nuclei being composed preferably of C<sub>4</sub> to C<sub>18</sub> building blocks and being able also to include heteroatoms. Particularly preferred examples are 4-vinylpyridine, N-vinylphthalimide, methylstyrene, 3,4-dimethoxystyrene, 4-vinylbenzoic acid, benzyl acrylate, benzyl methacrylate, phenyl acrylate, phenyl methacrylate, t-butyl-

30 phenyl acrylate, t-butylphenyl methacrylate, 4-biphenyl acrylate and methacrylate, 2-naphthyl acrylate and methacrylate, and mixtures of those monomers, this enumeration not being exhaustive.

The nitroxide derivatives possess preferably the following structures,

35

Possible nitroxide derivatives 1 and 2

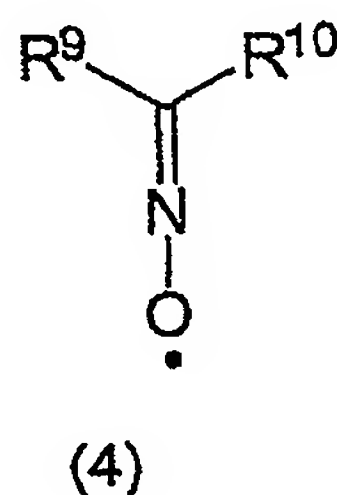
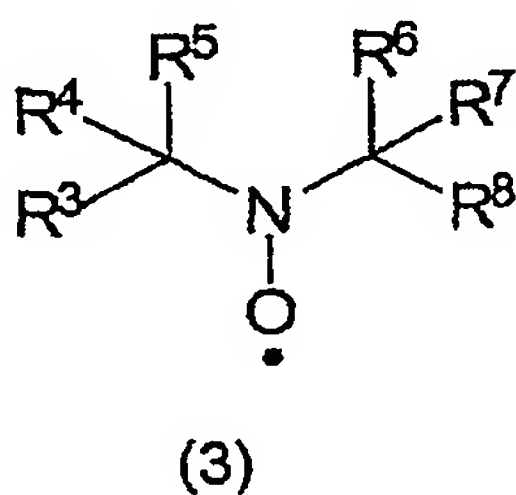


where  $R_1, R_2, R_6, R_7 = \text{CH}_3$  and  $R_3, R_4, R_5 = \text{H}$

- 5 and  $R_8 = \text{tert-butyl}$ ,  $R_9 = \text{H}$  and  $R_{10} = \text{C1-C10 alkyl (linear, branched, saturated, unsaturated, cyclic, heterocyclic, aromatic, benzylic, ether, silyl ether)}$ .

10 In addition, however, for the purpose of stabilizing radicals, it is also possible for the following nitroxides to be attached via monomer (B) to the poly(meth)acrylate and to initiate a graft polymerization.

In a favorable procedure nitroxides of type (3) or (4) are used:



15

where  $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  and  $R^{10}$  independently of one another denote the following compounds or atoms:

- 20 i) halides, such as chlorine, bromine or iodine, for example,  
 ii) linear, branched, cyclic and heterocyclic hydrocarbons having 1 to 20 carbon atoms, which may be saturated, unsaturated or aromatic,  
 iii) esters  $-\text{COOR}^{11}$ , alkoxides  $-\text{OR}^{12}$  and/or phosphonates  $-\text{PO}(\text{OR}^{13})_2$ , where  $R^{11}, R^{12}$  or  $R^{13}$  are radicals from group ii).

Further preferred compounds are:

- 2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hydroxyimine-PROXYL, 3-aminomethyl-PROXYL, 3-methoxy-PROXYL, 3-t-butyl-PROXYL, 3,4-di-t-butyl-PROXYL
- 5 • 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-benzoyloxy-TEMPO, 4-methoxy-TEMPO, 4-chloro-TEMPO, 4-hydroxy-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-amino-TEMPO, 2,2,6,6-tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy
- N-tert-butyl 1-phenyl-2-methylpropyl nitroxide
- 10 • N-tert-butyl 1-(2-naphthyl)-2-methylpropyl nitroxide
- N-tert-butyl 1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide
- N-tert-butyl 1-dibenzylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide
- N-(1-phenyl-2-methylpropyl) 1-diethylphosphono-1-methylethyl nitroxide
- di-t-butyl nitroxide
- 15 • diphenyl nitroxide
- t-butyl t-amyl nitroxide

Alternatively the nitroxide derivative may also be reacted in a polymer-analogous reaction with the polyacrylate (A). The result is a nitroxide-functionalized polyacrylate.

20

In order to achieve a polymer glass transition temperature,  $T_g$ , which is preferred for PSAs, i.e.,  $T_g \leq 25^\circ\text{C}$ , the monomers, in accordance with what has been said above, are very preferably selected, and the quantitative composition of the monomer mixture advantageously chosen, in such a way that, in accordance with the **Fox** equation (E1) (cf.

25 T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123), the desired  $T_g$  value results for the polymer.

$$\frac{1}{T_g} = \sum_n \frac{w_n}{T_{g,n}} \quad (\text{E1})$$

- 30 In this formula,  $n$  represents the serial number of the monomers used,  $w_n$  the mass fraction of the respective monomer  $n$  (% by weight), and  $T_{g,n}$  the respective glass transition temperature of the homopolymer of the respective monomer  $n$  in K.

- 35 To prepare the poly(meth)acrylate PSAs it is advantageous to carry out conventional free-radical polymerizations. For the polymerizations which proceed by a free-radical

mechanism it is preferred to use initiator systems which additionally comprise further free-radical initiators for the polymerization, and especially thermally decomposing radical-forming azo or peroxy initiators. In principle, however, all customary initiators that are familiar to the skilled worker for acrylates are suitable. The production of C-centered free radicals is described in Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 19a, pp. 60-147. Those methods are preferentially employed analogously.

Examples of free-radical sources are peroxides, hydroperoxides and azo compounds. As a number of nonexclusive examples of typical free-radical initiators, mention may be made here of the following: potassium peroxydisulfate, dibenzoyl peroxide, cumene hydroperoxide, cyclohexanone peroxide, di-*t*-butyl peroxide, azodiisobutyronitrile, cyclohexylsulfonyl acetyl peroxide, diisopropyl percarbonate, *t*-butyl peroctoate and benzpinacol. In one very preferred version a free-radical initiator used is 1,1'-azobis-(cyclohexanecarbonitrile) (Vazo 88<sup>TM</sup> from DuPont) or azodiisobutyronitrile (AIBN).

The average molecular weights  $M_w$  of the PSAs formed in the course of the free-radical polymerization are very preferably selected such that they are situated within a range from 200 000 to 4 000 000 g/mol; specifically for further use as hotmelt PSAs, PSAs having average molecular weights  $M_w$  of 400 000 to 1 200 000 g/mol are prepared. The average molecular weight is determined by size exclusion chromatography (GPC) or matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry (MALDI-MS).

The polymerization may be carried out in bulk, in the presence of one or more organic solvents, in the presence of water, or in mixtures of organic solvents and water. The aim is to minimize the amount of solvent used. Suitable organic solvents are straight alkanes (e.g., hexane, heptane, octane, isooctane), aromatic hydrocarbons (e.g., benzene, toluene, xylene), esters (e.g., ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate or hexyl acetate), halogenated hydrocarbons (e.g., chlorobenzene), alkanols (e.g., methanol, ethanol, ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether) and ethers (e.g., diethyl ether, dibutyl ether) or mixtures thereof. A water-miscible or hydrophilic cosolvent may be added to the aqueous polymerization reactions, in order to ensure that in the course of monomer conversion the reaction mixture is in the form of a homogeneous phase. Cosolvents which can be used with advantage for the present invention are chosen from the following group, consisting of aliphatic alcohols, glycols, ethers, glycol ethers, pyrrolidines, *N*-alkylpyrrolidinones, *N*-alkylpyrrolidones, polyethylene glycols, polypropylene glycols, amides, carboxylic acids and salts thereof, esters, organic sulfides, sulfoxides, sulfones, alcohol derivatives, hydroxy ether derivatives, amino

alcohols, ketones and the like, and also derivatives and mixtures thereof.

Depending on conversion and temperature, the polymerization time amounts to between 2 and 72 hours. The higher the reaction temperature can be chosen, in other words the higher the thermal stability of the reaction mixture is, the lower the reaction time that can be chosen.

In order to initiate the polymerization, the introduction of heat is essential for the thermally decomposing initiators. For the thermally decomposing initiators the polymerization can be initiated by heating to 50 to 160°C, depending on initiator type.

For the preparation it may also be of advantage to polymerize the acrylate PSAs in bulk. In this case it is particularly suitable to use the prepolymerization technique. The polymerization is initiated with UV light, but taken only to a low conversion of about 10%-30%. Subsequently this polymer syrup can be welded, for example, into films (in the simplest case, ice cubes) and then polymerized through in water to a high conversion. These pellets can then be used as acrylate hotmelt adhesives, particular preference being given to the use, for the melting operation, of film materials which are compatible with the polyacrylate.

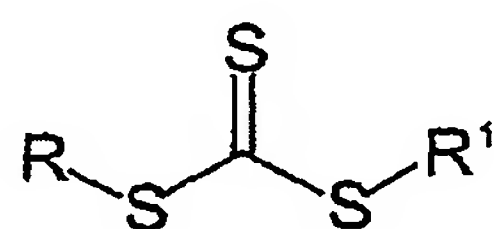
Another advantageous preparation process for the poly(meth)acrylate PSAs is that of anionic polymerization. In this case the reaction medium used preferably comprises inert solvents, such as aliphatic and cycloaliphatic hydrocarbons, for example, or else aromatic hydrocarbons.

In this case the living polymer is generally represented by the structure  $P_L(A)-Me$ , where Me is a metal from group I, such as lithium, sodium or potassium, for example, and  $P_L(A)$  is a growing polymer of the acrylate monomers. The molar mass of the polymer to be prepared is controlled by the ratio of initiator concentration to monomer concentration. Examples of suitable polymerization initiators include n-propyllithium, n-butyllithium, sec-butyllithium, 2-naphthyllithium, cyclohexyllithium or octyllithium, this enumeration making no claim to completeness. Also known and possible for use here are initiators based on samarium complexes for the polymerization of acrylates (Macromolecules, 1995, 28, 7886).

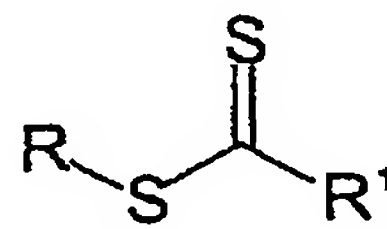
Moreover it is also possible to use difunctional initiators, such as 1,1,4,4-tetraphenyl-1,4-

dilithiobutane or 1,1,4,4-tetraphenyl-1,4-dilithioisobutane, for example. Coinitiators may likewise be employed. Suitable coinitiators include lithium halides, alkali metal alkoxides or alkylaluminum compounds. In one very preferred version the ligands and coinitiators are chosen such that acrylate monomers, such as n-butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, for example, can be polymerized directly and do not have to be generated in the polymer by transesterification with the corresponding alcohol.

Also suitable for preparing polyacrylate PSAs with a narrow molecular weight distribution are controlled free-radical polymerization methods. For the polymerization in that case it is preferred to use a control reagent of the general formula:



(4)



(5)

in which R and R<sup>1</sup>, chosen independently of one another or identical, are

- branched and unbranched C<sub>1</sub> to C<sub>18</sub> alkyl radicals; C<sub>3</sub> to C<sub>18</sub> alkenyl radicals; C<sub>3</sub> to C<sub>18</sub> alkynyl radicals;
- C<sub>1</sub> to C<sub>18</sub> alkoxy radicals;
- C<sub>3</sub> to C<sub>18</sub> alkynyl radicals; C<sub>3</sub> to C<sub>18</sub> alkenyl radicals; C<sub>1</sub> to C<sub>18</sub> alkyl radicals substituted by at least one OH group or a halogen atom or a silyl ether;
- C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> heteroalkyl radicals having at least one oxygen atom and/or a group NR\* in the carbon chain, it being possible for R\* to be any desired radical (in particular an organic radical),
- C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> alkynyl radicals, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> alkenyl radicals or C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alkyl radicals substituted by at least one ester group, amine group, carbonate group, cyano group, isocyano group and/or epoxide group and/or by sulfur;
- C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> cycloalkyl radicals;
- C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> aryl or benzyl radicals;
- hydrogen.

Control reagents of type (4) are composed preferably of the following further-restricted compounds:

halogen atoms herein are preferably F, Cl, Br or I, more preferably Cl and Br. As alkyl, alkenyl and alkynyl radicals in the various substituents, both linear and branched chains are outstandingly suitable.

5 Examples of alkyl radicals containing 1 to 18 carbon atoms are methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, t-butyl, pentyl, 2-pentyl, hexyl, heptyl, octyl, 2-ethylhexyl, t-octyl, nonyl, decyl, undecyl, tridecyl, tetradecyl, hexadecyl and octadecyl.

Examples of alkenyl radicals having 3 to 18 carbon atoms are propenyl, 2-butenyl, 3-butenyl, isobutenyl, n-2,4-pentadienyl, 3-methyl-2-butenyl, n-2-octenyl, n-2-dodecenyl, isododecenyl and oleyl.

10 Examples of alkynyl having 3 to 18 carbon atoms are propynyl, 2-butylnyl, 3-butylnyl, n-2-octynyl and n-2-octadecynyl.

Examples of hydroxy-substituted alkyl radicals are hydroxypropyl, hydroxybutyl or hydroxyhexyl.

15 Examples of halogen-substituted alkyl radicals are dichlorobutyl, monobromobutyl or trichlorohexyl.

An example of a suitable  $C_2$ - $C_{18}$  heteroalkyl radical having at least one oxygen atom in the carbon chain is  $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ .

Examples of  $C_3$ - $C_{12}$  cycloalkyl radicals include cyclopropyl, cyclopentyl, cyclohexyl or trimethylcyclohexyl, for example.

20 Examples of  $C_6$ - $C_{18}$  aryl radicals include phenyl, naphthyl, benzyl, 4-tert-butylbenzyl or further substituted phenyl, such as ethyl, toluene, xylene, mesitylene, isopropylbenzene, dichlorobenzene or bromotoluene, for example.

The above listings serve only as examples of the respective groups of compounds, and make no claim to completeness.

25

The obtainable molecular weights  $M_w$  are between 200 000 and 2 000 000 g/mol, more preferably between 600 000 and 1 000 000 g/mol.

30 The initial product is a nitroxide-modified polyacrylate, which is a valuable intermediate for the preparation of various comb polymers having broadly adjustable properties.

35 In continuation of the invention at least one further monomer is added - in a further, subsequent reaction step - to the nitroxide-modified polyacrylate and, after an increase in temperature to at least 100°C, a nitroxide-controlled free-radical polymerization, initiated by the cleavage of the nitroxide derivative and formation of free radicals along the polyacrylate backbone, is carried out to give a comb block polymer.

The method can be guided in a variety of ways. For instance, the nitroxide-modified polyacrylate prepared in solution can be admixed with the further monomer and thereafter can be subjected to a concentration step at elevated temperature, thereby  
5 initiating the free-radical polymerization with the further monomer to give the desired comb block polymer during the concentration step.

Alternatively the further monomer may be added to the nitroxide-modified polyacrylate after any concentration that may be necessary. Thereafter this mixture can be further  
10 processed directly in a hotmelt process, the free-radical polymerization with the further monomer to give the desired comb block polymer being initiated during the hotmelt process, so that the polymerizational attachment of the side chains takes place during the hotmelt process.

15 As a further monomer it is preferred to use styrene. Instead of styrene it is also possible to attach other monomers to the polyacrylate backbone by polymerization into the side chains, especially styrene derivatives, acrylates or methacrylates, or mixtures of different monomers.

20 In one preferred exemplary embodiment of the invention styrene side blocks are attached by polymerization. To initiate the styrene polymerization, in a preferred embodiment, first styrene is metered into the polyacrylate and then the mixture is heated to 130°C. The nitroxide compounds undergo thermal cleavage and produce free radicals along the polyacrylate chain, which effect a controlled polymerization of styrene. The polymer  
25 chains grow at the same rate. The lengths of the polystyrene polymer chains are variable. In accordance with the fraction of component B it is possible to adjust the chain length from the molar ratio of the free radicals produced, and the molar amount of styrene added. The molecular weight of the individual polystyrene blocks is preferably between 500 and 50 000, in particular between 4000 and 30 000 g/mol.

30 The polystyrene side blocks that have formed raise the glass transition temperature, and the cohesion of the PSA increases. Phase-separated systems may also be formed. On the other hand, these PSAs can be processed to very good effect in the hotmelt process, since the glass transition temperature has been raised by means of a relatively apolar  
35 component. At the same glass transition temperature, acrylic acid or methyl acrylate would generate a significantly higher flow viscosity for the adhesive. As already described

above, the polystyrene-containing PSA can be prepared in two stages. The nitroxide-modified polyacrylate is preferably reacted only in the concentration step with styrene or styrene derivatives. The temperatures employed for this operation are enough to initiate the nitroxide-controlled polymerization. The polystyrene side chains are therefore formed  
5 in an extruder or, generally, in the hotmelt process. The method regime that is made possible by the invention is therefore highly advantageous, energy saving, and economic.

Besides styrene, styrene derivatives as well can be produced as polymer side blocks of the polyacrylate main chain by this method. Other monomers too, such as methacrylates  
10 and acrylates, can be free-radically polymerized in a controlled, guided way from the main polymer chain. For this purpose the skilled worker ought to select the nitroxide derivatives that are most suitable in each case. This selection may take place experimentally.

15 Through the side chains it is possible to vary the adhesive properties.  
The introduction of styrene and of monomers which as homopolymers possess a higher glass transition temperature than the polyacrylate into the side chains leads to an increase in the molecular weight and in the glass transition temperature. Especially in combination with efficient crosslinking, a higher level of cohesion is attained in the PSA.  
20 By contrast, side chains composed of monomers which as homopolymers possess a low glass transition temperature have the effect of raising the adhesion and/or the tack. For example, through the use of 2-ethylhexyl acrylate, it is possible to improve the adhesion and the tack with respect to a variety of substrates.

25 The length of the side chains can be adjusted by way of the molar ratio of nitroxide to further monomer used for the side chains.

The method of the invention leads to a reduction in the aging as a result of temperature and shearing effects.  
30

The comb block polymer obtained through the invention is especially suitable for producing PSA articles, especially PSA tapes and PSA sheets, which may have been coated on one or both sides with the pressure-sensitive adhesive comb polymer.

35 To produce the adhesive tapes the polymers described above are blended optionally with crosslinkers: as crosslinkers it is possible, for example, to use polyfunctional acrylates,

metal chelates or polyfunctional isocyanates and epoxides.

For further development, the inventive PSAs may be admixed with resins. Tackifying resins for addition which can be used include, without exception, all existing tackifier resins described in the literature. Representatives that may be mentioned include pinene resins, indene resins and rosins, their disproportionated, hydrogenated, polymerized and esterified derivatives and salts, the aliphatic and aromatic hydrocarbon resins, terpene resins and terpene-phenolic resins, and also C5, C9 and other hydrocarbon resins. Any desired combinations of these and further resins may be used in order to adjust the properties of the resultant adhesive in accordance with what is desired. Generally speaking, it is possible to use all resins which are compatible (soluble) with the corresponding polyacrylate; mention may be made in particular of all aliphatic, aromatic and alkylaromatic hydrocarbon resins, hydrocarbon resins based on straight monomers, hydrogenated hydrocarbon resins, functional hydrocarbon resins, and natural resins. Explicit reference may be made to the depiction of the state of knowledge in the "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" by Donatas Satas (van Nostrand, 1989).

Additionally it is possible, optionally, for plasticizers, further fillers (such as fibers, carbon black, zinc oxide, chalk, solid or hollow glass beads, microbeads of other materials, silica, silicates, for example), nucleators, blowing agents, compounding agents and/or aging inhibitors, in the form of primary and secondary antioxidants or in the form of light stabilizers, for example, to be added.

In addition it is possible to admix crosslinkers and crosslinking promoters. Examples of suitable crosslinkers for electron beam crosslinking include difunctional or polyfunctional acrylates. Suitable crosslinkers are known in the state of the art. Crosslinkers which can be used are, for example, SR 610 (Sartomer), PETIA, PETA, Ebecryl 11 (UCB) and other polyfunctional acrylates and/or methacrylates, such as SR 350 from Sartomer, for example.

The acrylate PSAs blended in this way are applied from solution or as a hotmelt to a backing (BOPP, PET, nonwoven, PVC, foam, etc.) or release paper (glassine, HDPE, LDPE) and are subsequently crosslinked in order to raise the cohesion, as is fundamentally known very well in the state of the art. Where a crosslinker has been added, the adhesives are crosslinked thermally, with UV light or with ionizing radiation, as

is likewise known and described in the literature.

Typical EB irradiation devices that may be employed are linear cathode systems, scanner systems and segmented cathode systems, where electron beam accelerators are concerned. An extensive description of the state of the art and the major method parameters are found in Skelhorne, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA, London. The typical acceleration voltages are situated in the range between 50 kV and 500 kV, preferably 80 kV and 300 kV. The radiation doses employed range between 5 to 150 kGy, in particular between 20 and 100 kGy.

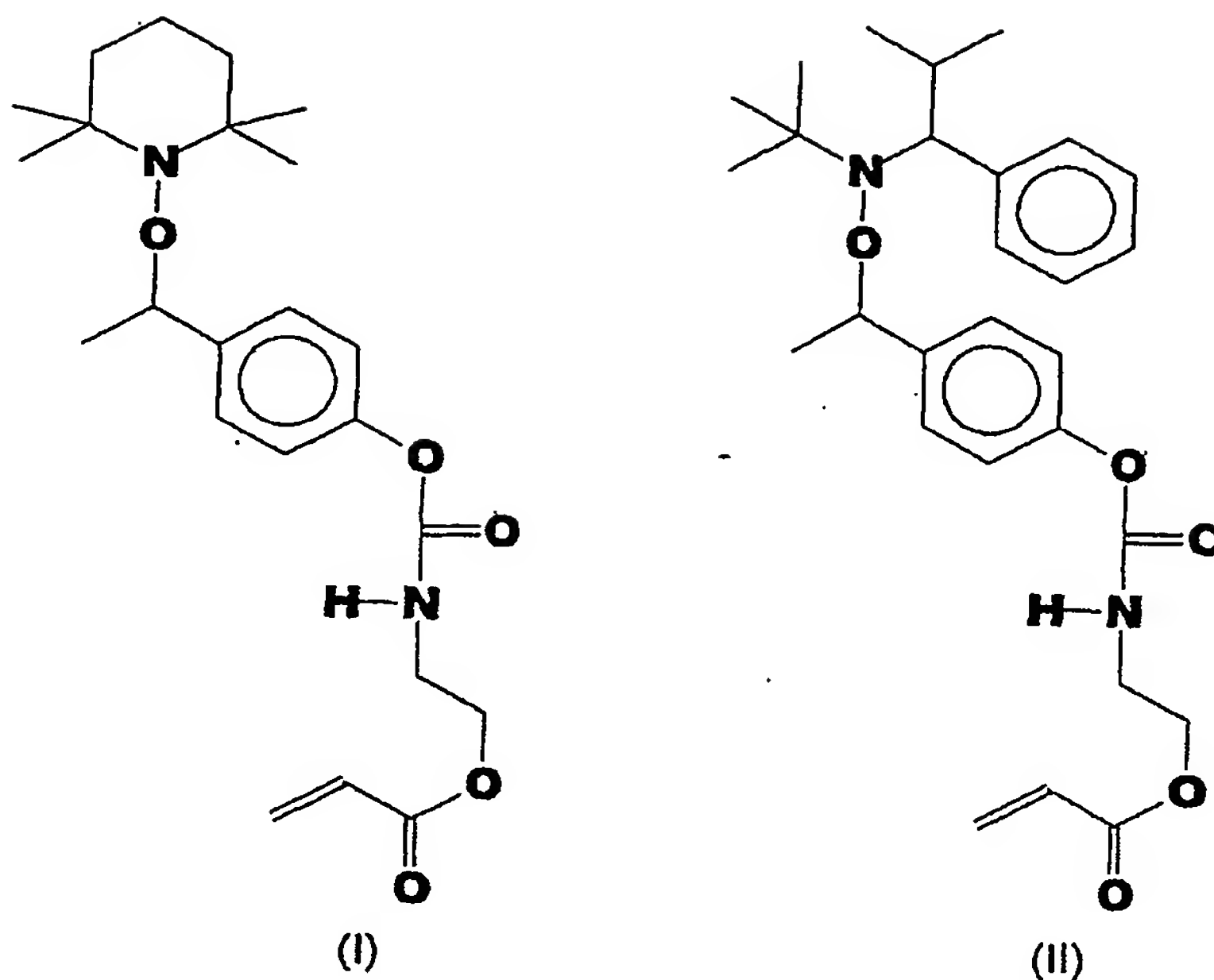
In the text below the invention is described in more detail with reference to examples which are intended to illustrate the invention but should not be understood as being restricting.

## EXAMPLE SECTION

### Fundamental considerations

A central point for the preparation of sideblock-modified acrylate PSAs is the synthesis of suitable acrylated or methacrylated nitroxides. For the polymerization of styrene compounds [Hawker, C.J.; Barclay, G.G.; Dao, J.; Journal American Chemical Society 1996, 118, 11467; Hawker, C.J.; Barclay, G.G.; Orellana, A.; Dao, J.; Devonport, W.; Macromolecules, 1996, 29, 5245] a variety of derivatives of TEMPO (TEMPO = 2,2,6,6-tetramethylpiperidineoxy) have already been used. Through rational further development these initiators have been further modified, so that nowadays even acrylate compounds and methacrylate compounds can be polymerized in a controlled fashion using nitroxide compounds [Hawker, C.J., paper, National Meeting of the American Chemical Society, San Francisco, spring 1997; German patent DE 19909767 A1].

For the invention it is possible to use, among others, the following acrylated nitroxide derivatives (component (B)):



1-(4'-acryloylethylcarbamoylphenyl)-1-(2'',2'',6'',6''-tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethyl (I)  
 and 2,2,5-trimethyl-3-(4-acryloylethylcarbamoyl-1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexane (II)

Alkoxypiperidine (I) is a TEMPO derivative and is very suitable for the polymerization of styrene. In contrast, the nitroxide (II) is a highly efficient initiator for the polymerization of acrylates and methacrylates. (I) and (II) carry out controlled free-radical polymerizations, so that the polymers formed have a low dispersity of 1-2.0, according to reaction regime and molecular weight of the polymer.

The preparation of the alkoxypiperidine compound for the examples took place by the coupling of TEMPO to acetoxystyrene by means of a Jacobsen catalyst (Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 1998, 36, 2161) with subsequent hydrolysis of the acetoxyl function using ammonium hydroxide (Macromolecules, 1998, 31, 1024-1031). The acrylation of the hydroxyl function took place with 2-isocyanatoethyl acrylate with formation of carbamate (Satchell and Satchell, Chemical Society Reviews 1975, 4, 231-250). A similar procedure was adopted for the acrylated nitroxide (II). The starting compound was prepared by the method of Hawker (Journal American Chemical Society 1999, 121, 16, 3904-3920).

To prepare the acrylate PSAs the following acrylates were first of all polymerized with the comonomer concentrations compiled in table 1. The TEMPO functions and nitroxide functions were obtained by conventional polymerization at 60°C using AIBN (azobisisobutyronitrile).

5

Table 1					
Example	AA [%]	2-EHA [%]	MA [%]	A [%]	B [%]
1	8	86.5	5	0.5	0
2	4	90.25	5	0.75	0
3	6.5	83.5	8	2	0
4	6	87.85	6	0.15	0
5	6	88	4	0	2
6	7	82	10	0	1

In order to work out the effect of the polystyrene side chains, the examples were first of all applied from solution to a primed polyester film at 50 g/m<sup>2</sup> and dried at 50°C. The specimens were subsequently cured by EBC and subjected to adhesion testing. Assessment was carried out using the shear test at room temperature (cohesion) and the bond strength to steel. The results are shown in table 2:

10

Table 2			
Example	EBC [kGy]	BS-steel instantaneous [N/cm]	SWT RT 10 N [min]
1	30	4.5	4350
2	30	4.7	1265
3	25	4.2	2365
4	30	4.5	2680
5	30	4.6	2575
6	30	3.9	5655

Application rate: 50 g/m<sup>2</sup>

15

Adhesion testing showed that examples 1-6 still do not have optimum cohesion. The mark of more than 10 000 minutes required for a cohesive adhesive was not achieved in any case. No great variation was shown by the bond strength to steel. The values fluctuate from about 4 to 4.7 N/cm.

In direct comparison, the side block-modified PSAs were then prepared. Examples 1-4 were reacted with different amounts of styrene in each case. Examples 5 and 6 were reacted with n-butyl acrylate in order to increase the adhesion (bond strength to steel). The amount of comonomer A or B used indicates the molar amounts present in the polymer of the free radicals that have formed along the polymer chain at high temperatures. Through the amount of styrene or n-butyl acrylate metered in it is possible to adjust the molecular weight of the polymer side chain. The side-chain-modified polyacrylates are labeled with a # and additionally summarized in table 3.

Table 3		
Example	PS blocks $M_w$ [g/mol]	PBA blocks $M_w$ [g/mol]
1#	20 000	0
2#	10 000	0
3#	4000	0
4#	30 000	0
5#	0	10 000
6#	0	25 000

In analogy to references 1-6, these adhesives were coated out at  $50 \text{ g/m}^2$  onto a primed polyester film and crosslinked with the identical EBC dose. To assess these adhesives, again the shear withstand times at room temperature and the bond strength to steel were employed. The results are listed in table 4:

Table 4			
Example	EBC [kGy]	BS-steel instantaneous [N/cm]	SWT RT 10 N [min]
1#	30	3.8	+10 000
2#	30	3.6	+10 000
3#	25	3.8	+10 000
4#	30	3.9	+10 000
5#	30	5.4	1250
6#	30	5.8	1470

Application rate:  $50 \text{ g/m}^2$

A comparison of examples 1# - 4# with reference examples 1 - 4 shows that the cohesion

of the adhesives increases markedly as a result of the modification with polystyrene blocks. All modified polyacrylates 1# - 4# achieved shear withstand times of more than 10 000 minutes at room temperature. As a result of the increased cohesion there was some drop in adhesion. Examples 5# and 6#, in contrast, show better adhesion to steel.

5 As a result of the polybutyl acrylate side chains, the glass transition temperature of the PSA falls, and the compositions exhibit better flow behavior. The bond strength to steel rises by about 1 (example 5) - 1.5 N/cm (example 6). In contrast there is a reduction in the shear strength. Nevertheless, the shear strength is not completely lost, since the side chains further increase the overall molecular weight, which in turn promotes the cohesion  
10 of the adhesive.

In order to investigate the hotmelt compatibility of this process, a reaction was carried out in a recording extruder at constant temperature. For this experiment use was made again of the polyacrylate adhesive of example 1. Example 1 was converted first at 50°C, by  
15 removal of the solvent, into an acrylate hotmelt. 4-Acetoxystyrene was selected for constructing the side chains, the amount of monomer being chosen such that the side chains achieve a molecular weight of 20 000 g/mol in each case. Acrylate hotmelt and 4-acetoxystyrene were mixed and then subjected to thermal treatment and shearing in a recording extruder at 125°C. This operation corresponds to the concentration process  
20 with subsequent conveying to the coating die. After 5 h the experiments were ended. The precise experimental parameters are described in the experimental section. The PSA 1\* modified with poly-4-acetoxystyrene was coated as a hotmelt through a slot die at 50 g/m<sup>2</sup> onto a primed polyester film and was subsequently crosslinked with 30 kGy of EBC. To examine the adhesive properties a shearing test was carried out again and the  
25 bond strength to steel was measured again (table 5).

Table 5			
Example	EBC [kGy]	BS-steel instantaneous [N/cm]	SWT RT 10 N [min]
1*	30	3.7	+10 000

In analogy to the reactions from solution, with the hotmelt 1\* as well a marked increase in cohesion was achieved. In comparison to 1#, however, there are no great changes. The  
30 bond strength to steel, at 3.7 N/cm, is at about the same level. A further advantage of the acrylate hotmelts to which nitroxide derivatives have been added is the good aging stability under shearing and thermal load. Free radicals formed as intermediates, which

can lead to gelling or to a reduction in molecular weight, are scavenged by nitroxides at high temperatures. The aging process is therefore slowed down significantly.

This invention has been described only in connection with certain examples. Further specific exemplary embodiments are, however, possible. For example, it is certainly possible to use small fractions of other comonomers, such as vinyl acetate or N-vinyl compounds, in an analogous way. The possibilities of variation in principle for the base acrylate material are known to the skilled worker, who is therefore able to incorporate these possibilities into the design of this invention.

The invention will now be described in detail by means of the following experiments:

#### Experiments

The following test methods were employed in order to evaluate the adhesive properties of the PSAs prepared.

#### Test methods

##### Shear strength (test A)

A strip 13 mm wide of the adhesive tape was applied to a smooth steel surface which had been cleaned three times with acetone and once with isopropanol. The area of application was 20\*13 mm (length\*width). The adhesive tape was then pressed onto the steel backing four times using a 2 kg weight. At room temperature a 1 kg was fastened to the adhesive tape. The shear withstand times measured are reported in minutes and correspond to the average of three measurements.

##### 180° bond strength test (test B)

A strip 20 mm wide of an acrylate PSA coated onto a polyester was applied to steel plates. The PSA strip was pressed down twice onto the substrate using a 2 kg weight. The adhesive tape was then removed instantaneously from the substrate at 300 mm/min and at an angle of 180°. The steel plates were washed twice with acetone and once with isopropanol. The results are reported in N/cm and are averaged from three measurements. All measurements were carried out at room temperature under climate-

controlled conditions.

#### Gel permeation chromatography GPC (test C)

5 The average molecular weight  $M_w$  and the polydispersity PD were determined by gel permeation chromatography. The eluent used was THF containing 0.1% by volume trifluoroacetic acid. Measurement was carried out at 25°C. The precolumn used was PSS-SDV, 5  $\mu$ ,  $10^3$  Å, ID 8.0 mm  $\times$  50 mm. Separation was carried out using the columns PSS-SDV, 5  $\mu$ ,  $10^3$  and also  $10^5$  and  $10^6$  each with an ID of 8.0 mm  $\times$  300 mm. The sample concentration was 4 g/l, the flow rate 1.0 ml per minute. Measurement was  
10 carried out against PMMA standards.

Preparation of the samples:

#### Preparation of the monomers:

15

##### (I) Preparation of 1-(4'-acetoxyphenyl)-1-(2'',2'',6'',6''-tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethyl:

The alkoxypiperidine compound was prepared as per the experimental instructions from Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 1998, 36, 2161. The coupling of  
20 TEMPO with acetoxystyrene was carried out using a Jacobsen catalyst.

##### (II) Preparation of 1-(4'-hydroxyphenyl)-1-(2'',2'',6'',6''-tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethyl:

The procedure adopted was similar to that of the experimental instructions in  
25 Macromolecules, 1998, 31, 1024-1031. The alkoxyamine from (I) was hydrolyzed with ammonium hydroxide at 65°C.

##### (III) Preparation of the alkoxyamine A 1-(4'-acryloylethylcarbamoylphenyl)-1-(2'',2'',6'',6''-tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethyl:

30

The acrylation of the hydroxyl function was carried out with 2-isocyanatoethyl acrylate and alkoxyamine from (II), with formation of carbamate, by the method of Satchell and Satchell, Chemical Society Reviews 1975, 4, 231-250 and the references described therein.

35

(IV) Preparation of the nitroxide (2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-azahexane 3-nitroxides):

The procedure adopted was similar to that of the experimental instructions in Journal of American Chemical Society, 121, 16, 3904-3920, 1999.

5

(V) Preparation of 2,2,5-trimethyl-3-(4-acetoxy-1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexane:

The procedure adopted was similar to that of the experimental instructions from Journal of American Chemical Society, 121, 16, 3904-3920, 1999. Styrene was substituted by 4-acetoxystyrene.

10

(VI) Preparation of the hydroxylated alkoxyamine (2,2,5-trimethyl-3-(4-hydroxy-1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexane):

15 The procedure adopted was similar to that of the experimental instructions in Macromolecules, 1998, 31, 1024-1031. The compound from (V) was hydrolyzed with ammonium hydroxide at 65°C.

(VII) Preparation of the acrylated nitroxide B (2,2,5-trimethyl-3-(4-acryloylethylcarbamoyl-1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexane):

20

The acrylation of the hydroxyl function was carried out with 2-isocyanatoethyl acrylate and alkoxyamine from (VI), with formation of carbamate, by the method of Satchell and Satchell, Chemical Society Reviews 1975, 4, 231-250 and the references described therein.

25

Example 1

A 2 l glass reactor conventional for free-radical polymerizations was charged with 32 g of acrylic acid, 346 g of 2-ethylhexyl acrylate, 20 g of methyl acrylate, 2 g of compound A and 300 g of acetone/isopropanol (97:3). Nitrogen gas was passed through the reactor for 45 minutes, and the reactor was degassed twice, and then heated with stirring to 58°C, and 0.2 g of azoisobutyronitrile (AIBN) was added. Subsequently the external heating bath was heated to 60°C and the reaction was carried out constantly at this external temperature. After a reaction time of 1 h a further 0.2 g of AIBN was added. After 3 h and 6 h dilution was carried out with 150 g of acetone/isopropanol mixture each

30

35

time. The reaction was terminated after a time of 22 h and the reaction mixture cooled to room temperature.

The average molecular weight  $M_w$  according to GPC measurements was 765 000 g/mol.

- 5 For adhesion testing the adhesive was applied at a rate of 50 g/m<sup>2</sup> (based on solids) to a primed PET film (23 µm thick). The specimens were then cured with a 30 kGy EBC dose at an acceleration voltage of 230 kV. Adhesion testing then took place by test methods A and B.

#### Example 2

10

The procedure of example 1 was repeated. The polymerization was carried out using 16 g of acrylic acid, 20 g of methyl acrylate, 3 g of compound A and 361 g of 2-ethylhexyl acrylate. The further quantities of solvent and initiator were retained.

The average molecular weight  $M_w$  according to GPC measurements was 780 000 g/mol.

- 15 Crosslinking took place with a 30 kGy dose.  
Analysis was carried out using test methods A and B.

#### Example 3

- 20 The procedure of example 1 was repeated. The polymerization was carried out using 26 g of acrylic acid, 32 g of methyl acrylate, 8 g of compound A and 334 g of 2-ethylhexyl acrylate. The further quantities of solvent and initiator were retained.

The average molecular weight  $M_w$  according to GPC measurements was 812 000 g/mol.

Crosslinking took place with a 25 kGy dose.

- 25 Analysis was carried out using test methods A and B.

#### Example 4

- 30 The procedure of example 1 was repeated. The polymerization was carried out using 24 g of acrylic acid, 24 g of methyl acrylate, 0.6 g of compound A and 351.4 g of 2-ethylhexyl acrylate. The further quantities of solvent and initiator were retained.

The average molecular weight  $M_w$  according to GPC measurements was 775 000 g/mol.

Crosslinking took place with a 30 kGy dose.

Analysis was carried out using test methods A and B.

Example 5

The procedure of example 1 was repeated. The polymerization was carried out using 24 g of acrylic acid, 16 g of methyl acrylate, 8 g of compound B and 352 g of 2-ethylhexyl acrylate. The further quantities of solvent and initiator were retained.

The average molecular weight  $M_w$  according to GPC measurements was 770 000 g/mol.

Crosslinking took place with a 30 kGy dose.

Analysis was carried out using test methods A and B.

10 Example 6

The procedure of example 1 was repeated. The polymerization was carried out using 28 g of acrylic acid, 40 g of methyl acrylate, 4 g of compound B and 328 g of 2-ethylhexyl acrylate. The further quantities of solvent and initiator were retained.

15 The average molecular weight  $M_w$  according to GPC measurements was 815 000 g/mol.

Crosslinking took place with a 30 kGy dose.

Analysis was carried out using test methods A and B.

Example 1#

20

The procedure of example 1 was repeated. After a polymerization time of 22 h the acetone/isopropanol solvent was removed by distillation and the remaining reaction mixture was heated to 125°C and admixed with 100 ml of xylene and 110 g of styrene. After 16 h the polymerization was cooled to room temperature.

25 The average molecular weight  $M_w$  according to GPC measurements was 965 000 g/mol.

For adhesion testing the adhesive was applied at a rate of 50 g/m<sup>2</sup> (based on solids) to a primed PET film (23 µm thick) and dried at 135°C for 10 minutes. The specimens were then cured with a 30 kGy EBC dose at an acceleration voltage of 230 kV. Adhesion testing then took place by test methods A and B.

30

Example 2#

The procedure of example 2 was repeated. After a polymerization time of 22 h the acetone/isopropanol solvent was removed by distillation and the remaining reaction mixture was heated to 125°C and admixed with 100 ml of xylene and 82 g of styrene. After 16 h the polymerization was cooled to room temperature.

35

The average molecular weight  $M_w$  according to GPC measurements was 930 000 g/mol. For adhesion testing the adhesive was applied at a rate of 50 g/m<sup>2</sup> (based on solids) to a primed PET film (23 µm thick) and dried at 135°C for 10 minutes. The specimens were then cured with a 30 kGy EBC dose at an acceleration voltage of 230 kV. Adhesion testing then took place by test methods A and B.

#### Example 3#

The procedure of example 3 was repeated. After a polymerization time of 22 h the acetone/isopropanol solvent was removed by distillation and the remaining reaction mixture was heated to 125°C and admixed with 100 ml of xylene and 88 g of styrene. After 16 h the polymerization was cooled to room temperature.

The average molecular weight  $M_w$  according to GPC measurements was 980 000 g/mol. For adhesion testing the adhesive was applied at a rate of 50 g/m<sup>2</sup> (based on solids) to a primed PET film (23 µm thick) and dried at 135°C for 10 minutes. The specimens were then cured with a 25 kGy EBC dose at an acceleration voltage of 230 kV. Adhesion testing then took place by test methods A and B.

#### Example 4#

The procedure of example 4 was repeated. After a polymerization time of 22 h the acetone/isopropanol solvent was removed by distillation and the remaining reaction mixture was heated to 125°C and admixed with 100 ml of xylene and 50 g of styrene. After 16 h the polymerization was cooled to room temperature.

The average molecular weight  $M_w$  according to GPC measurements was 865 000 g/mol. For adhesion testing the adhesive was applied at a rate of 50 g/m<sup>2</sup> (based on solids) to a primed PET film (23 µm thick) and dried at 135°C for 10 minutes. The specimens were then cured with a 30 kGy EBC dose at an acceleration voltage of 230 kV. Adhesion testing then took place by test methods A and B.

#### Example 5#

The procedure of example 5 was repeated. After a polymerization time of 22 h the acetone/isopropanol solvent was removed by distillation and the remaining reaction mixture was heated to 125°C and admixed with 100 ml of xylene and 165 g of n-butyl acrylate. After 16 h the polymerization was cooled to room temperature.

The average molecular weight  $M_w$  according to GPC measurements was 1 020 000 g/mol.

For adhesion testing the adhesive was applied at a rate of 50 g/m<sup>2</sup> (based on solids) to a primed PET film (23 µm thick) and dried at 135°C for 10 minutes. The specimens were then cured with a 30 kGy EBC dose at an acceleration voltage of 230 kV. Adhesion testing then took place by test methods A and B.

#### Example 6#

The procedure of example 6 was repeated. After a polymerization time of 22 h the acetone/isopropanol solvent was removed by distillation and the remaining reaction mixture was heated to 125°C and admixed with 100 ml of xylene and 207 g of n-butyl acrylate. After 16 h the polymerization was cooled to room temperature.

The average molecular weight  $M_w$  according to GPC measurements was 1 170 000 g/mol.

For adhesion testing the adhesive was applied at a rate of 50 g/m<sup>2</sup> (based on solids) to a primed PET film (23 µm thick) and dried at 135°C for 10 minutes. The specimens were then cured with a 30 kGy EBC dose at an acceleration voltage of 230 kV. Adhesion testing then took place by test methods A and B.

#### Implementation of the hotmelt process in a recording extruder:

The shearing and thermal loading of the acrylate hotmelts was carried out using the Rheomix 610p recording extruder from Haake. The drive unit available was the Rheocord RC 300p device. The instrument was controlled using the PolyLab System software. The extruder was charged in each case with 52 g of the acrylate PSA/monomer mixture (~80% fill level). The experiments were carried out with a kneading temperature of 130°C, a rotary speed of 40 rpm and a kneading time of 18 hours. Thereafter the specimen was dissolved again and the average molecular weight  $M_w$  was determined via GPC.

#### Example 1\*

In analogy to example 1, the acrylate PSA was freed from solvent after cooling, and 100 g of the acrylate hotmelt were mixed with 27.5 g of 4-acetoxystyrene. 52 g of this mixture were processed in the recording extruder as already described above. After the

end of the reaction a molecular weight  $M_w$  of 975 000 g/mol was measured. Adhesion testing was carried out using test methods A and B.

**Claims**

1. A method for producing copolymeric polyacrylate pressure-sensitive adhesives, in which a monomer mixture comprising acrylic acid and/or methacrylic acid and/or derivatives thereof is subjected to a free-radical polymerization, characterized in that, based on the monomer mixture, 0.05% to 25% by weight of acrylated or methacrylated nitroxide derivatives of the general formula



is used, where  $\text{R}_1 = \text{H}$  or  $\text{CH}_3$  and  $\text{R}_3$  is a nitroxide derivative,

or in that a polyacrylate is reacted with a nitroxide derivative to give a nitroxide-modified polyacrylate corresponding to one obtained in accordance with the first alternative.

2. The method of claim 1, characterized by free-radical polymerization of at least the following constituents:

(A) acrylic acid and/or methacrylic acid and/or derivatives thereof according to the formula



where  $\text{R}_1 = \text{H}$  or  $\text{CH}_3$  and  $\text{R}_2 =$  an alkyl chain having 2-20 carbon atoms, in a fraction of 45% to 99.95% by weight,

(B) acrylated or methacrylated nitroxide derivatives of the general formula

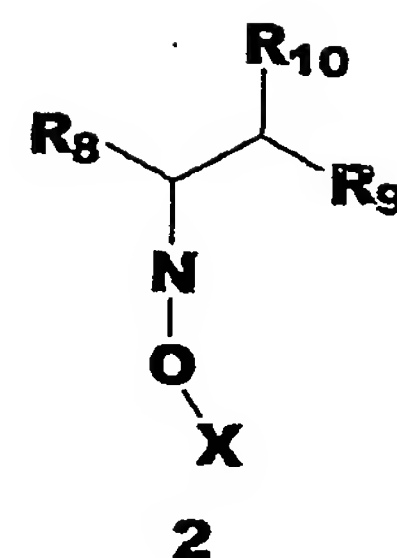
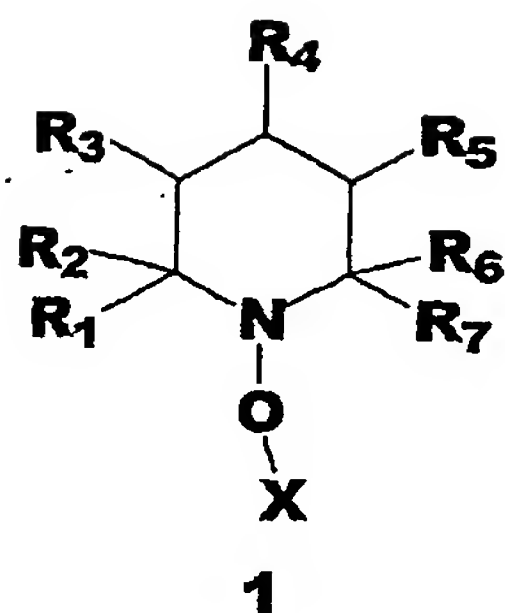


where  $\text{R}_1 = \text{H}$  or  $\text{CH}_3$  and  $\text{R}_3$  is a nitroxide derivative, in a fraction of 0.05% to 25% by weight.

3. The method of claim 1 or 2, characterized in that the polymerization is additionally carried out with

(C) at least one vinyl compound having functional groups, or a mixture thereof, in a fraction of 0% to 30% by weight, based on the monomer mixture.

4. The method of any one of claims 1 to 3, characterized in that as nitroxide derivative a compound is used which may be represented by one of the following general formulae



**R<sub>1</sub>-R<sub>9</sub> = alkyl or aryl or further functional groups**

5. The method of any one of claims 1 to 4, characterized in that the vinyl compound  
5 is selected from the group consisting of vinyl acetate, acrylamides, and photoinitiators functionalized with double bond.
6. The method of any one of claims 1 to 5, characterized in that the polymerization  
10 takes place in solution, preferably in organic solvents or water or a mixture of organic solvents and water, the solvent preferably comprising high-boiling aromatics, especially toluene or xylene.
7. The method of any one of claims 1 to 6, characterized in that in a further step at  
15 least one further monomer is added to the nitroxide-modified polyacrylate and, after an increase in temperature to at least 100°C, a nitroxide-controlled free-radical polymerization, initiated by the cleavage of the nitroxide derivative and formation of free radicals along the polyacrylate backbone, is carried out to give a comb block polymer.
8. The method of claim 7, characterized in that the nitroxide-modified polyacrylate  
20 prepared in solution is admixed with the further monomer and thereafter is subjected to a concentration step at elevated temperature, thereby initiating the free-radical polymerization with the further monomer to give the comb block polymer.
9. The method of claim 7, characterized in that, following concentration where  
25 appropriate, the nitroxide-modified polyacrylate is admixed with the further monomer and subsequently processed further in a hotmelt process, in which the free-radical polymerization with the further monomer is initiated to give the comb block polymer.

10. The method of any one of claims 7 to 9, characterized in that the further monomer is styrene, a styrene derivative, an acrylate or a methacrylate.

5 11. The method of claim 10, characterized in that the molecular weight of the individual polystyrene blocks is adjusted to between 500 and 50 000 g/mol, preferably between 4000 and 30 000 g/mol.

10 12. The method of any one of claims 7 to 11, characterized in that the temperature of the polyacrylate composition for copolymerization with the further monomer is increased to 130°C.

13. A nitroxide-modified polyacrylate obtainable by a method of any one of claims 1 to 12.

15 14. The nitroxide-modified polyacrylate of claim 13, characterized by an average molecular weight of between 500 000 and 2 000 000 g/mol ( $M_w$ ), preferably between 600 000 and 1 000 000 g/mol ( $M_w$ ).

20 15. A comb block polymer having pressure-sensitive adhesion properties, obtainable by polymerizational attachment of blocks onto a nitroxide-modified polyacrylate of claim 13 or 14 by a method of any one of claims 7 to 12.

25 16. The use of the comb block polymer of claim 15 for producing pressure-sensitive adhesive articles.

17. The use of claim 16 for producing pressure-sensitive adhesive tapes or sheets by coating one or both sides of a backing with a pressure-sensitive adhesive which comprises or consists of the comb block polymer of claim 15.

30 18. The use of claim 16 or 17, wherein the comb block polymer, before or during processing to give the pressure-sensitive adhesive articles, has been blended with crosslinkers, resins, plasticizers, fillers or other additives or auxiliaries.